

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE
ET D'ESSAIS

POLE Chimie et Biologie

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}

Béatrice LALERE
Guillaume LABARRAQUE
Tatiana MACE

Convention : 2100083488

Novembre 2010

INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES

Unités
Chimie, métrologie, essais
et Sources et Emissions

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}

Eva LEOZ
Cécile RAVENTOS

Programme 2010
DRC-10-111565-11330A

Novembre 2010

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}

Laurent ALLEMAN
François MATHE

Convention : 2200105964

Novembre 2010

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE

DES CONCENTRATIONS EN POLLUANTS DANS L'AIR AMBIANT

Partie 7 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}

Version finale

Ce document comporte 57 pages.

NOVEMBRE 2010

Table des matières

Avertissement

L’objectif du guide est de définir une méthodologie d'estimation de l’incertitude associée à un résultat de mesure du Benzo[a]Pyrène (B[a]P) dans la fraction PM_{10} de l'aérosol prélevée sur filtre et analysée en laboratoire. L’incertitude est évaluée en appliquant le Guide pour l’expression de l’Incertitude de Mesure (GUM, NF ENV 13005) et en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 15549 : 2008 (Qualité de l’air – Méthode normalisée de mesure de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant).

La concentration cible de 1 ng/m^3 pour le B[a]P est définie en valeur annuelle dans la Directive 2004/107/CE. L’incertitude associée à la concentration moyenne annuelle est estimée en calculant au préalable l’incertitude associée aux concentrations des mesurages journaliers.

L’annexe C du présent guide donne un exemple d’estimation d’incertitudes pour une concentration de B[a]P de l'ordre de 1 ng/m^3. L’objectif est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte. Dans l'exemple proposé, les valeurs utilisées sont issues d’essais réalisés en laboratoire et sur site. Toutefois, les valeurs numériques sont données à titre indicatif, et il convient donc de ne pas considérer les résultats des calculs comme une évaluation de la méthode de mesure.

De plus, certains paramètres, notamment des paramètres analytiques (linéarité, efficacité d'extraction…), sont spécifiques aux procédures mises en œuvre par chacun des laboratoires qui doivent de ce fait les déterminer pour leurs propres conditions d'analyse. De même, les conditions de prélèvement sont spécifiques à chaque site de mesure, au mode opératoire suivi par l’opérateur etc.

Pour la mise en œuvre de la méthode de mesure, il est recommandé de suivre les préconisations données dans le guide élaboré par le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air) [1].

NOTE Le processus d’estimation de l’incertitude décrit dans le présent guide peut être appliqué aux autres hydrocarbures aromatiques polycycliques de la Directive 2004/107/CE.

Introduction

La partie 7 du guide est relative à l’estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P dans la fraction PM_{10} de l'aérosol, réalisés sur site par la méthode par prélèvement sur filtre suivi d'une analyse en laboratoire.

Cette estimation a été réalisée en se basant sur les principes énoncés dans la norme NF EN 15549.

NOTE Le guide a été établi pour la surveillance de la qualité de l’air ambiant conformément à la norme NF EN 15549. Il pourrait être également appliqué à d’autres domaines si les conditions opératoires définies dans les normes NF EN 12341 pour le prélèvement et NF EN 15549 pour le prélèvement et l’analyse sont respectées.

1 Définitions

Les définitions générales sont explicitées dans la partie 1 du guide.

Ci-après sont uniquement citées les définitions spécifiques au domaine traité dans la présente partie du guide.

1.1 Efficacité d’extraction

Paramètre déterminé au moyen d’une solution étalon de capacité d’extraction ajoutée sur le filtre avant l’extraction et permettant de vérifier pour chaque échantillon le bon déroulement du processus analytique (pas de dégradation lors de l’extraction, pas de perte lors de l’évaporation ou de la purification).

A noter que la norme exige le rejet de l’échantillon si l’efficacité d’extraction est inférieure à 50%, mais précise que lorsqu’elle est régulièrement inférieure à 70%, cela révèle des problèmes liés au mode opératoire de traitement de l’échantillon qu’il convient de rechercher.

1.2 Efficacité de récupération

Paramètre déterminé au moyen d’un matériau de référence certifié (MRC) en comparant la masse de B[a]P mise en oeuvre (basée sur le certificat) avec celle mesurée en appliquant la méthode. Ce paramètre doit être déterminé au moins tous les 6 mois et doit être compris entre 80 et 120%.

1.3 Filtre témoin de laboratoire

Filtre inutilisé conservé au laboratoire et soumis à la même procédure d’analyse que l’échantillon.

Utilisation du filtre témoin de laboratoire à des fins d’assurance qualité de laboratoire pour vérifier notamment que la teneur résiduelle en B[a]P est inférieure au seuil fixé dans la norme NF EN 15549.

1.4 Filtre témoin de terrain

Filtre soumis au même protocole expérimental qu’un échantillon, excepté qu’il n’est pas effectué d’échantillonnage d’air à travers le filtre.

Utilisation du filtre témoin de terrain à des fins d’assurance qualité pour rechercher et éliminer les sources de contamination.

1.5 Matériau de référence certifié (MRC)

Matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables. La matrice doit être aussi représentative que possible de la fraction PM_{10} des particules atmosphériques.

NOTE Dans le cas du B[a]P, matériau contenant une concentration certifiée de B[a]P dans une matrice similaire aux particules PM_{10}. A la date de publication du présent document, le seul MRC jugé adéquat, selon la norme NF EN 15549 est le matériau NIST 1649a.

1.6 PM_{10}

Spécification cible pour prélever les particules thoraciques (particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm).

NOTE Les proportions massiques cumulatives de la fraction PM_{10} par rapport à la fraction de matière particulaire en suspension telles que définies par convention sont données en annexe A de la norme NF EN 12341.

1.7 Solution étalon de capacité d’extraction

Solution d’un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) autre que le B[a]P et différent de l’étalon interne avec une concentration parfaitement connue, ajouté sur les filtres échantillons avant extraction : HAP méthylé ou halogéné pour l’analyse par CLHP/FLD et HAP deutéré ou marqué au carbone 13 pour l’analyse par CG/SM.

1.8 Valeur cible

Concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs pour la santé des personnes et pour l'environnement dans son ensemble, qu'il convient de se fixer comme objectif à ne pas dépasser, si possible dans un délai donné.

NOTE La valeur cible actuelle pour le B[a]P est de 1 ng/m^3 pour la moyenne annuelle calculée sur l'année civile du contenu total de la fraction PM_{10}.

2 Références normatives

NF EN 15549 - Qualité de l'air - Méthode normalisée de mesure de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant

NF EN 12341 - Détermination de la fraction MP_{10} de matière particulaire en suspension - Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesure

3 Description de la méthode de mesure

3.1 Prélèvement des particules

Le prélèvement consiste à recueillir la fraction PM_{10} de matière particulaire atmosphérique sur un filtre placé dans un préleveur. Le volume d'air filtré est mesuré durant le prélèvement.

3.1.1 Les préleveurs

Le prélèvement doit être réalisé avec des appareils équivalents à ceux décrits dans la norme NF EN 12341. La durée du prélèvement est fixée à 24 heures par la directive 2004/107/CE.

Des préleveurs LVS (systèmes à « faible volume ») et/ou HVS (systèmes à « gros volume ») peuvent être utilisés. Cependant, compte tenu des résultats obtenus lors des dernières campagnes d'intercomparaison des laboratoires organisées par le LCSQA [1], il est préconisé d'utiliser des préleveurs HVS pour les HAP afin de respecter plus facilement le niveau d'incertitude exigé par la directive, qui ne doit pas dépasser 50%.

Dans le présent guide, le calcul d'incertitude est établi dans le cas de l'utilisation d'un préleveur HVS. Si un préleveur LVS est mis en œuvre, l'incertitude associée au volume de prélèvement devra être réévaluée. L'utilisateur pourra se référer à la partie 8 du guide « Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb, Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la fraction PM_{10} », dans lequel l'incertitude associée au volume prélevé est évaluée pour un préleveur LVS.

Exemple du préleveur grand débit utilisé par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)

Le principe du préleveur grand débit utilisé par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) est représenté sur la figure 1.

Suite du rapport page suivante

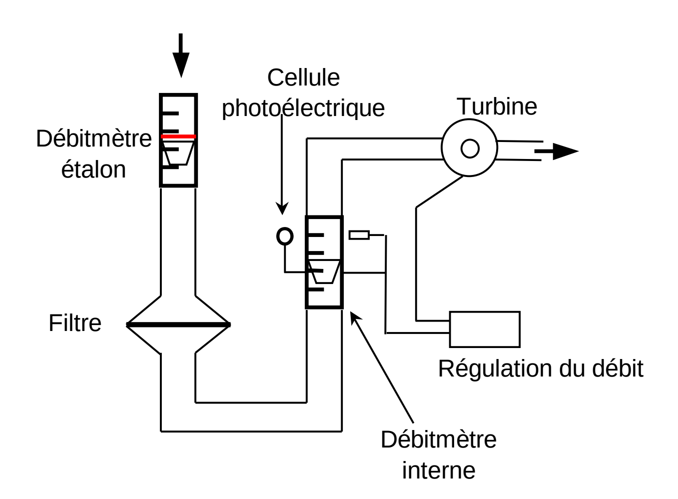


Figure 1 : Principe du préleveur grand débit utilisé par les AASQA

Le prélèvement d'air doit être effectué à un débit de 0,5 m^3/min, exprimé dans les conditions de température et de pression au niveau de la tête de prélèvement, pour respecter le diamètre de coupure PM_{10}.

La mesure et la régulation du débit du préleveur sont assurées par un « débitmètre interne » (rotamètre - classe 2.5). Le tube du rotamètre est gradué en millimètres et il est fourni par le fabricant un tableau de corrélation entre les graduations et le débit correspondant, exprimé à 288 K et 1013 hPa.

Le manuel d'utilisation du préleveur prévoit l'ajustage du débit de prélèvement de la façon suivante : avant la mise en route du prélèvement l'ajustage doit être effectué au moyen d'un rotamètre (appelé selon les manuels « débitmètre étalon » ou « débitmètre de référence ») qui peut être fourni par le fabricant et qui est installé à la place de la tête de prélèvement. L'ajustage permet de définir la valeur de consigne à appliquer au niveau du débitmètre interne pour que le prélèvement soit effectué à 0,5 m^3/min au niveau de la tête de prélèvement, dans les conditions ambiantes de température et de pression pendant la durée du prélèvement. Comme le débitmètre interne, le débit donné par le débitmètre étalon est exprimé à 288 K et 1013 hPa.

L'ajustage est réalisé avec un filtre placé dans le porte-filtre pour prendre en compte la perte de charge liée au filtre. La stabilité du débit et la compensation de la perte de charge due au dépôt des particules sur le filtre, est assurée, pendant le prélèvement, par l'asservissement du débit de la turbine à la position du flotteur dans le débitmètre interne (position repérée par une cellule photoélectrique).

La valeur de consigne est calculée en tenant compte de la température et de la pression ambiantes moyennes $\overline{T}_{ambiante}$ et $\overline{P}_{ambiante}$, attendues au niveau de la tête de prélèvement pendant la période de prélèvement.

Le débit de consigne du débitmètre interne est exprimé aux conditions de température et pression 288 K et 1013 hPa.

La température et la pression internes sont mesurées au moyen de capteurs placés en amont du débitmètre interne.

Selon la version du préleveur, soit il est équipé de capteurs pour les mesurages de température et pression ambiantes soit il ne dispose pas de tels capteurs. Dans ce deuxième cas, la température et la pression ambiantes sont soit mesurées avec des capteurs que l'opérateur place dans l'air ambiant à proximité du point de prélèvement, soit estimées. Pour les modèles non équipés de capteurs, le fabricant du préleveur considère par défaut que la température ambiante moyenne au niveau de la tête de prélèvement sur la durée du prélèvement, est égale à la température moyenne mesurée avec le capteur interne moins 3 K, et que la pression ambiante est égale à la pression donnée par le capteur interne lorsque la turbine est à l'arrêt.

Un autre débitmètre étalon que celui fourni par le fabricant peut être utilisé. Il doit être choisi de façon à ne pas induire de pertes de charge importantes pouvant perturber le débit de prélèvement de la turbine dont est équipé le préleveur.

Il est également possible d'ajuster le débit de prélèvement par comparaison à un compteur volumétrique ou à un volumètre.

3.1.2 Les filtres

Les filtres peuvent être en fibres de quartz ou en fibres de verre. Leur diamètre doit être adapté au type d'appareil de prélèvement utilisé, et leur efficacité de séparation doit être d'au moins 99,5 % à un diamètre aérodynamique de 0,3 µm.

La non contamination des filtres doit être vérifiée en faisant subir aux filtres le même traitement analytique qu'aux échantillons : extraction, purification si nécessaire, et analyse chromatographique. La quantité de B[a]P dans les filtres doit être inférieure à la limite de quantification de 4% de la valeur cible (inférieure à 28,8 ng pour un prélèvement HVS de 720 m^3 d'air et inférieure à 0,96 ng pour un prélèvement LVS de 24 m^3 d'air [1]).

3.2 Extraction, récupération et analyse du B[a]P

3.2.1 Extraction et récupération

Afin d'analyser le B[a]P contenu dans la fraction PM_{10} des particules, le B[a]P sur filtre échantillon est extrait à l'aide d'un ou de plusieurs solvants organiques. Les techniques d'extraction suivantes ont montré qu'elles satisfont à l'efficacité d'extraction requise par la norme NF EN 15549 : extraction par reflux, au Soxhlet, par ultrasons, accélérée par solvant chaud pressurisé et par micro-ondes.

La norme NF EN 15549 préconise d'analyser un matériau de référence certifié (MRC) pour déterminer lors de la mise au point de la méthode et au moins tous les 6 mois l'efficacité de récupération, qui est évaluée de la façon suivante :

$$R = \frac{X_a}{X_{ca}} \times 100 \qquad (1)$$

Avec :

— R l'efficacité de récupération (%),

— X_a la masse de B[a]P mesurée pour le matériau de référence certifié (ng),

— X_{ca} la masse de B[a]P certifiée (ng).

L'efficacité d'extraction doit être déterminée par ajout d'une solution étalon de capacité d'extraction sur chaque filtre échantillon à analyser.

$$E = \frac{m_{SSE}}{m_{SSF}} \times 100 \qquad (2)$$

Avec :

— E l'efficacité d'extraction (%),

— m_{SSE} la masse de l'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait (ng),

— m_{SSF} la masse de l'étalon de capacité d'extraction ajouté au filtre (ng).

La norme NF EN 15549 définit comment prendre en compte les efficacités d'extraction et de récupération selon la valeur d'efficacité de récupération (R) :

— Lorsque l'efficacité de récupération est comprise entre 80 % et 120 %, l'efficacité de récupération est prise comme étant égale à 100 % et les concentrations de B[a]P ne sont pas corrigées de l'efficacité de récupération ni de l'efficacité d'extraction. Toutefois, son incertitude-type est prise en compte dans l'estimation de l'incertitude sur la concentration massique en B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant (cf. chapitre 6.),

— Lorsque l'efficacité de récupération n'est pas comprise entre 80 % et 120 %, il est nécessaire de corriger les concentrations de B[a]P à partir de l'efficacité d'extraction déterminée par la « méthode de l'étalon de capacité d'extraction » : cette méthode consiste à ajouter un HAP autre que le B[a]P et différent de l'étalon interne avec une concentration parfaitement connue sur les filtres échantillons avant extraction (cf. chapitre 7.).

3.2.2 Techniques analytiques utilisées

Les différents composés de l'échantillon peuvent être identifiés et quantifiés :

— Soit par chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à la fluorescence (FLD),

— Soit par chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée à la spectrométrie de masse (SM).

3.2.3 Réalisation de l'étalonnage

Selon la norme NF EN 15549, deux méthodes d'étalonnage des systèmes d'analyse peuvent être mises en œuvre :

— La première appelée "Etalonnage externe" consiste à préparer des solutions d'étalonnage de B[a]P à plusieurs niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents). Elles sont utilisées pour déterminer la fonction d'étalonnage du système analytique, à partir de laquelle sont déduites les masses de B[a]P dans les extraits des filtres échantillons. Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour la technique CLHP/FLD.

— La deuxième appelée "Etalonnage interne" consiste à préparer des solutions d'étalonnage de B[a]P à plusieurs niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents) dans lesquelles est ajouté un étalon interne. Il s'agit d'un HAP autre que le B[a]P, de concentration parfaitement connue, constante quel que soit le niveau de concentration de B[a]P, et équivalente à la concentration de B[a]P à la valeur cible ± 20%. Ces solutions d'étalonnage sont utilisées pour déterminer le facteur de réponse du B[a]P par rapport à l'étalon interne. La même quantité d'étalon interne est également ajoutée dans les extraits des filtres échantillons. La masse de B[a]P dans l'extrait d'échantillon est déduite de la masse d'étalon interne dans l'extrait d'échantillon, des surfaces des pics du B[a]P et de l'étalon interne dans le chromatogramme de l'extrait d'échantillon et du facteur de réponse du B[a]P. Cette méthode d'étalonnage permet de prendre en compte une éventuelle dérive du signal de l'appareil et est préconisée pour les techniques CLHP/FLD et CG/SM.

4 Définition du mesurande

Le mesurande est la **concentration massique journalière de B[a]P** dans la fraction PM_{10} de l'aérosol piégée sur un filtre (voir chapitre 3.1.2), pour le temps de prélèvement indiqué dans le tableau ci-après. Il est également indiqué la plage de concentration pour laquelle la méthode de mesure du B[a]P décrite dans la norme NF EN 15549 est applicable.

Mesurande	Gamme de mesure	Temps de prélèvement
B[a]P	0,04 - 20 ng/m^3	24 heures

Tableau 1 : Temps de prélèvement et gamme de mesure

Les valeurs extrêmes de la gamme de mesure sont liées aux performances de la méthode d'analyse : niveau de bruit du détecteur, variabilité des blancs de filtres de laboratoire (masse détectée sur un filtre conditionné non exposé), saturation du détecteur pouvant nécessiter une dilution de l'extrait, etc.

Le mesurande est exprimé en ng/m^3 aux conditions ambiantes de température et de pression du site.

NOTE Les critères de performance à prendre en compte sont listés en annexe A.

5 Analyse du processus de mesure : Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

La technique des « 5 M », décrite au chapitre 3.3.2 de la partie 1 du guide, permet à partir de la connaissance du processus de mesure, de répertorier les causes possibles d'incertitude.

5.1 Les moyens

Les « moyens » ayant une influence sur le mesurage sont décrits ci-après :

— La préparation des solutions d'étalonnage qui sont utilisées pour déterminer la fonction d'étalonnage du dispositif d'analyse ou le facteur de réponse du B[a]P

 — Pureté des composés et des solvants utilisés

 — Préparation des solutions d'étalonnage (gravimétrie ou volumétrie)

 — Ajout d'un étalon interne

5.2 La méthode

L'influence de la « méthode » de mesure mise en œuvre est liée au type de préleveurs, au traitement des échantillons et à l'analyse :

— Avant prélèvement :

 — Nature et conditionnement des filtres : évalué au travers du filtre témoin de laboratoire

 — Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement ; évalué au travers du filtre témoin de terrain

 — Mise en place du filtre : risque de contamination lors de la manipulation et de l'installation du filtre dans la cassette de prélèvement

 Le respect des préconisations du guide du LCSQA [1] permet de limiter l'influence de ces paramètres sur la mesure et de négliger leur incertitude associée.

— Lors du prélèvement :

 — Débit de prélèvement

    - Temps de prélèvement

    - Efficacité de prélèvement

- Après le prélèvement :

    - Transport : risque de perte et/ou de contamination (évalué au travers du filtre témoin de terrain)

    - Stockage : manque de stabilité du B[a]P sur le filtre, risque de contamination évaluée au travers du filtre témoin de terrain, etc.

    Le respect des préconisations du guide du LCSQA [1] permet de limiter l'influence de ces paramètres sur la mesure et de négliger leur incertitude associée.

- Lors de la préparation de l'échantillon :

    - Efficacité d'extraction

    - Efficacité de récupération : risque de perte et de contamination

- Lors de l'analyse :

    - Linéarité

    - Répétabilité analytique

    - Sélectivité (Présence d'interférents …)

    - Justesse de l'analyse

    - Stabilité de l'échantillon : risque d'évaporation, de réactivité, etc

    - Dérive entre deux étalonnages

    - Facteur de réponse du B[a]P

5.3 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel le prélèvement est effectué peuvent avoir une influence sur le prélèvement si elles varient de façon significative au cours de la période de mesure. Les principales grandeurs physiques d'influence sont la température et l'hygrométrie de l'air prélevé.

5.4 La matière

Les caractéristiques physico-chimiques des particules prélevées doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur l'analyse des éléments (effets de matrice en présence d'interférents en particulier).

5.5 La main d'œuvre

En fonction de ses compétences et de son expérience, l'opérateur a une influence sur la réalisation du prélèvement (contamination des filtres lors de mauvaises manipulations, vérification des débits de prélèvement …), sur la préparation des solutions d'étalonnage, sur la méthode d'acquisition des mesurages (respect des procédures, maintenance…).

Mais, ces sources d'incertitudes sont déjà prises en compte dans certaines caractéristiques de performance telles que la dérive, la répétabilité, le filtre témoin de laboratoire, etc.

5.6 Synthèse

Un diagramme des 5M qui récapitule l'ensemble des facteurs d'influence est présenté sur la figure 2.

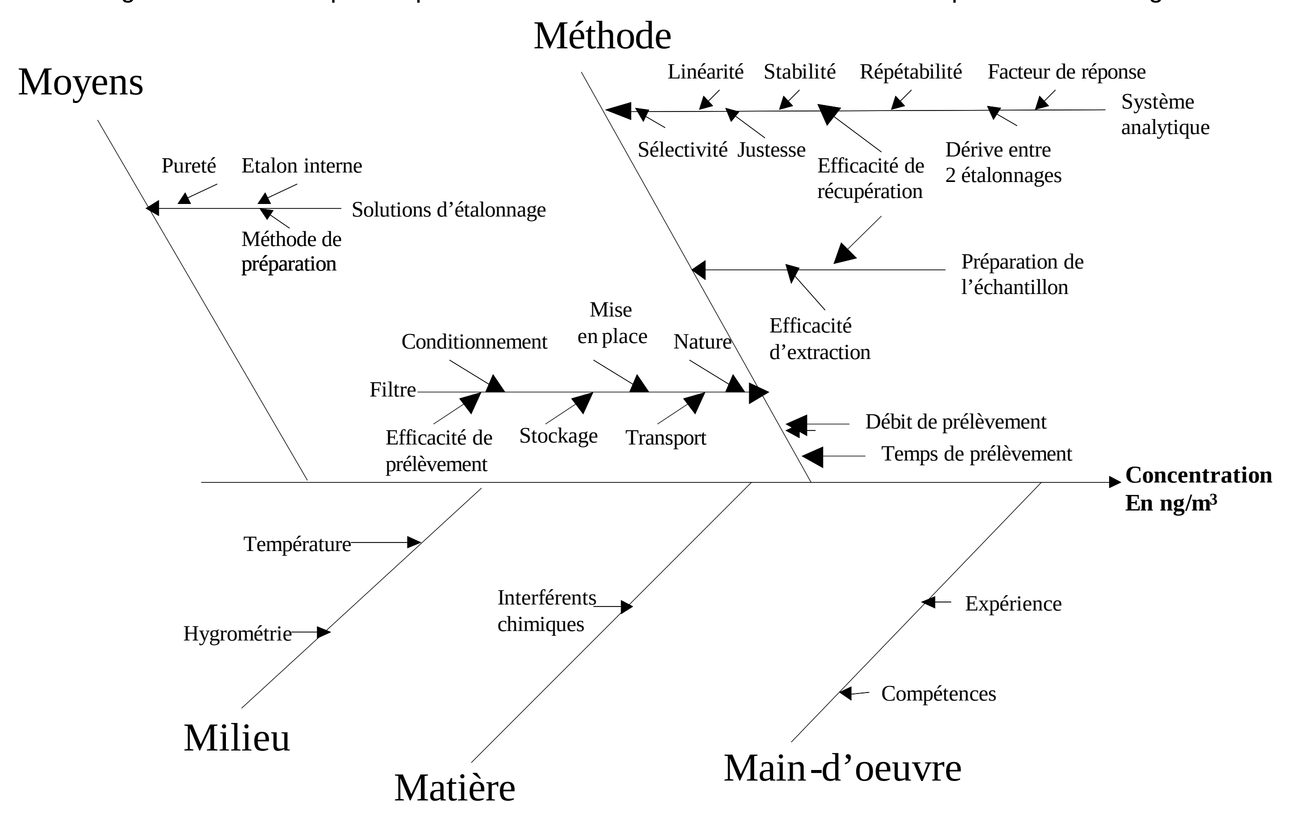


Figure 2 : Diagramme des 5M

6 Modèle mathématique pour la détermination de la concentration de B[a]P mesuré dans l'air ambiant lorsque l'efficacité de récupération est comprise entre 80 et 120 %

6.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant (C)

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant est donné par l'équation (3) :

$$C = \frac{m_F}{V \times S \times A} \quad \text{où : } m_F = f(m_E) \qquad (3)$$

Avec :

— C la concentration massique en B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (ng/m^3),

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon qui est fonction de la masse mesurée m_E dans l'extrait (ng),

— V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3),

— S la stabilité de l'échantillon,

— A l'efficacité de prélèvement,

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait (ng).

La norme NF EN 15549 donne des préconisations concernant certains paramètres cités ci-dessus, à savoir :

— L'efficacité de prélèvement : A
Il est possible de négliger l'efficacité de prélèvement ainsi que son incertitude à condition que le débit de prélèvement soit conforme aux spécifications du préleveur de la fraction PM_{10} dans l'air ambiant. Dans ce cas, l'efficacité de prélèvement de la fraction PM_{10} est supposée être de 100%.

— La stabilité de l'échantillon : S
La stabilité de l'échantillon doit être établie en réalisant des essais visant à déterminer l'influence du stockage dans les conditions types du laboratoire concerné (durée, température, environnement), pour une masse de B[a]P piégée sur les filtres correspondant à une concentration de 1 ng/m^3. A partir d'au moins 6 résultats obtenus, la norme NF EN 15549 préconise de négliger l'incertitude-type relative due à la stabilité de l'échantillon lorsque l'essai ne présente pas de différence significative entre les résultats des analyses avant et après stockage : en effet, dans ces conditions, il peut être considéré que la contribution de cette incertitude est déjà prise en compte dans d'autres contributions, comme par exemple la dérive ou la répétabilité.

Lorsque ces spécifications sont respectées, l'équation (3) devient :

$$C = \frac{m_F}{V} \quad (4)$$

Chaque composante de l'équation (4) (m_F et V) a une incertitude qui est liée à plusieurs paramètres d'influence regroupés comme indiqué dans le diagramme des 5 M, représenté en figure 3. Ce regroupement permet en outre de simplifier l'évaluation de l'incertitude.

Suite du rapport page suivante

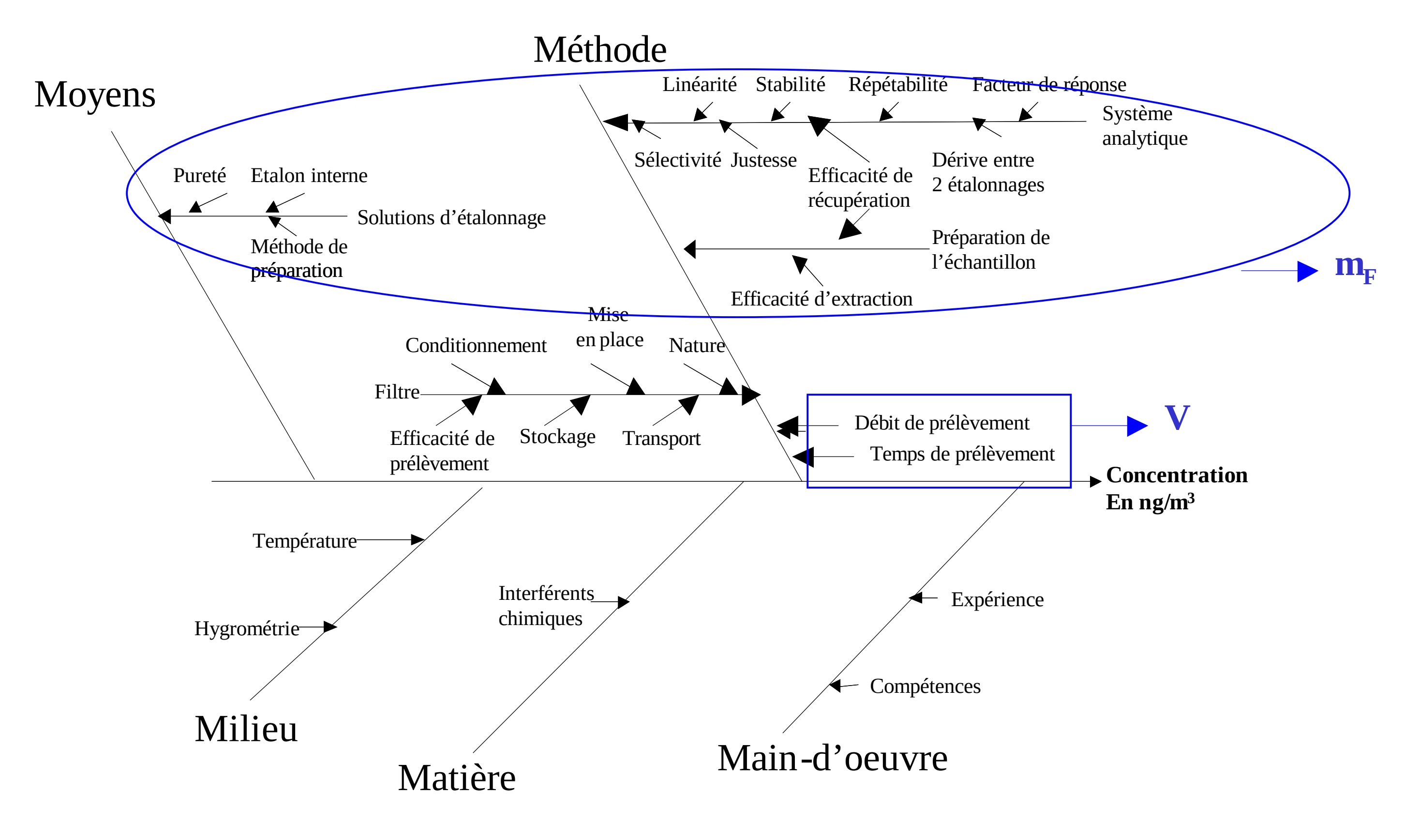


Figure 3 : Diagramme des 5M simplifié

Ce diagramme conduit à l'établissement de modèles mathématiques respectivement pour la masse mesurée sur le filtre échantillon m_F et pour le volume de prélèvement V, décrits dans les chapitres ci-après.

6.2 Modèle mathématique utilisé pour la masse mesurée sur le filtre échantillon (m_F)

La détermination de la masse mesurée sur le filtre échantillon requiert la détermination des efficacités d'extraction et de récupération comme indiqué au chapitre 3.2.1.

Dans ces conditions, la **masse mesurée (m_F) sur le filtre échantillon** est calculée à partir de l'équation (5), soit :

$$m_F = \frac{m_E}{\frac{E}{100} \times \frac{R}{100}} = 10^4 \times \frac{m_E}{E \times R} \qquad (5)$$

Avec :

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon (ng),

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait (ng),

— E l'efficacité d'extraction (%),

— R l'efficacité de récupération (%).

L'efficacité de récupération est considérée comme égale à 100%. Aucune correction n'est donc à appliquer. Néanmoins, ce facteur doit être conservé dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car il présente une incertitude-type.

6.3 Modèle mathématique utilisé pour déterminer la masse mesurée dans l'extrait (m_E)

6.3.1 Etalonnage externe

Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour l'analyse par CLHP/FLD.

L'étalonnage du système analytique consiste à préparer des solutions d'étalonnage de B[a]P à plusieurs niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents), à les analyser, puis à déterminer la fonction d'étalonnage (surface ou hauteur du pic en fonction de la masse du B[a]P dans les solutions d'étalonnage).

Dans ces conditions, la **masse de B[a]P est déduite de la fonction d'étalonnage** en appliquant l'équation (6) :

$$m_{reg} = \frac{A_E - b}{a} \times V_E \quad (6)$$

Avec :

- m_{reg} la masse de B[a]P déduite de la fonction d'étalonnage (ng),
- A_E la surface ou hauteur du pic du B[a]P dans l'extrait (u.a.),
- b l'ordonnée à l'origine de la fonction d'étalonnage (u.a.),
- a la pente de la fonction d'étalonnage (ml/ng),
- V_E le volume d'extrait (ml).

Si une dilution de l'extrait est nécessaire avant analyse, l'incertitude due à cette dilution doit être calculée comme défini en annexe B.

Le modèle mathématique pour calculer **la masse mesurée (m_E) dans l'extrait** prend la forme suivante, de façon à pouvoir tenir compte des différents facteurs de correction liés au détecteur et aux solutions d'étalonnage qui ont une influence dans l'estimation des incertitudes :

$$m_E = m_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité} \quad (7)$$

Avec :

- m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait (ng),
- m_{reg} la masse de B[a]P déduite de la fonction d'étalonnage (ng),
- $X_{répétabilité}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,

— $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité du détecteur pour le B[a]P.

Dans la pratique, il est considéré que si les conditions expérimentales et les procédures de prélèvement et d'analyse sont mises en œuvre conformément aux prescriptions normatives, il n'est pas nécessaire d'appliquer des corrections, et par convention les facteurs de correction sont pris égaux à 1. Néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui vont être décrites dans les chapitres suivants.

6.3.2 Etalonnage interne

Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour l'analyse par CLHP/FLD ou par CG/SM.

Afin de déterminer le facteur de réponse du B[a]P, il convient de procéder de la façon suivante :

— Ajout d'étalon interne à concentration constante dans chaque solution d'étalonnage de B[a]P des différents niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents),

— Analyse par CLHP/FLD ou CG/SM,

— Détermination du facteur de réponse f_i pour chaque niveau i de concentration à partir de l'équation suivante :

$$f_i = \frac{A_{IS\,i} \times m_{C\,i}}{A_{C\,i} \times m_{IS\,i}} \qquad (8)$$

Avec :

— f_i le facteur de réponse du B[a]P,

— $A_{IS\,i}$ la surface ou hauteur du pic de l'étalon interne dans la solution d'étalonnage du niveau i (u.a.),

— $m_{C\,i}$ la masse de B[a]P dans la solution d'étalonnage du niveau i (ng),

— $A_{C\,i}$ la surface ou hauteur du pic du B[a]P dans la solution d'étalonnage du niveau i (u.a.),

— $m_{IS\,i}$ la masse d'étalon interne dans la solution d'étalonnage du niveau i (ng).

Un facteur de réponse moyen est ensuite calculé :

$$\bar{f} = \frac{\sum f_i}{n} \qquad (9)$$

Avec :

— $\bar{f}$ le facteur de réponse moyen du B[a]P,

— f_i le facteur de réponse du B[a]P pour chaque niveau de concentration,

— n le nombre de niveaux de concentration.

Après extraction et purification des filtres, la même quantité d'étalon interne est ajoutée dans l'extrait qui est ensuite analysé.

NOTE La répétabilité et la dérive sont prises en compte dans la détermination du facteur de réponse moyen du B[a]P.

Dans ces conditions, **la masse mesurée (m_E) dans l'extrait** est calculée à partir du facteur de réponse moyen du B[a]P, soit :

$$m_E = \frac{\bar{f} \times A_E \times m_{ISE}}{A_{ISE}} \times X_{sélectivité} \qquad (10)$$

Avec :

- m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait (ng),
- $\bar{f}$ le facteur de réponse moyen du B[a]P,
- A_E la surface ou hauteur du pic du B[a]P dans l'extrait (u.a.),
- m_{ISE} la masse d'étalon interne dans l'extrait (ng),
- A_{ISE} la surface ou hauteur du pic de l'étalon interne dans l'extrait (u.a.),
- $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité du détecteur pour le B[a]P.

Dans la pratique, il est considéré que si les conditions expérimentales et les procédures de prélèvement et d'analyse sont mises en œuvre conformément aux prescriptions normatives, il n'est pas nécessaire d'appliquer des corrections, et par convention les facteurs de correction sont pris égaux à 1. Néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui vont être décrites dans les chapitres suivants.

6.4 Modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression (*V*)

Le **volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression *(V)*** est calculé en tenant compte du mesurage du débit de prélèvement, soit :

$$V = \varphi_{sam} \times t \qquad (11)$$

Avec :

- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3),
- φ_{sam} le débit de prélèvement moyen mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),
- t le temps de prélèvement (min).

Dans le cas où plusieurs filtres issus de plusieurs prélèvements sont extraits simultanément, le volume d'air total prélevé est égal à la somme des volumes prélevés pour chaque filtre.

$$V_{total} = \sum_{i=1}^{n} V_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_{sam,i} \times t_i \qquad (12)$$

Avec :

— V_{total} le volume d'air total prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3),

— V_i le volume d'air prélevé pour le filtre i dans les conditions ambiantes de température et de pression du site lors du prélèvement (m^3),

— $\varphi_{sam,i}$ le débit de prélèvement moyen mesuré pendant le prélèvement sur le filtre i dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),

— t_i le temps de prélèvement pour le filtre i (min).

L'incertitude sur le volume total prélevé est donc calculée à partir de l'incertitude associée à chacun des volumes prélevés.

Exemple du préleveur grand débit utilisé par les AASQA

Le débit de prélèvement φ_{sam} dans les conditions ambiantes de température et de pression du site est calculé comme décrit ci-dessous.

Le débit d'air prélevé au niveau du débitmètre interne aux conditions de température et pression moyennes pendant la période de prélèvement, mesurées par les capteurs internes du préleveur, est calculé comme suit :

$$\varphi_{interne,\bar{T}_{interne},\bar{P}_{interne}} = \varphi_{consigne,288K,1013hPa} \times \sqrt{\frac{\bar{T}_{interne}}{288} \times \frac{1013}{\bar{P}_{interne}}} \qquad (13)$$

Avec :

— $\varphi_{interne,\bar{T}_{interne},\bar{P}_{interne}}$ le débit prélevé dans les conditions de température et pression moyennes mesurées par les capteurs internes du préleveur pendant la période de prélèvement (m^3/min),

— $\varphi_{consigne,288K,1013hPa}$ le débit de consigne exprimé à 288 K et 1013 hPa (m^3/min),

— $\bar{T}_{interne}$ la température interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (K),

— $\bar{P}_{interne}$ la pression interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (hPa).

En appliquant la loi des gaz parfaits, le débit prélevé au niveau de la tête de prélèvement dans les conditions de température et pression ambiantes du site est obtenu comme suit :

$$\varphi_{sam} = \varphi_{interne,\bar{T}_{interne},\bar{P}_{interne}} \times \frac{\bar{T}_{ambiante}}{\bar{T}_{interne}} \times \frac{\bar{P}_{interne}}{\bar{P}_{ambiante}} \qquad (14)$$

De l'équation (13), on déduit :

$$\varphi_{sam} = \varphi_{consigne,288K,1013hPa} \times \frac{\overline{T}_{ambiante}}{\overline{P}_{ambiante}} \times \sqrt{\frac{\overline{P}_{interne} \times 1013}{\overline{T}_{interne} \times 288}} \qquad (15)$$

Avec:

— φ_{sam} le débit de prélèvement moyen mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),

— $\varphi_{consigne,288K,1013hPa}$ le débit de consigne exprimé à 288 K et 1013 hPa (m^3/min),

— $\overline{T}_{ambiante}$ la température ambiante moyenne du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (K),

— $\overline{P}_{ambiante}$ la pression ambiante moyenne du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (hPa),

— $\overline{P}_{interne}$ la pression interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (hPa),

— $\overline{T}_{interne}$ la température interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (K).

7 Modèle mathématique pour la détermination de la concentration de B[a]P mesuré dans l'air ambiant lorsque l'efficacité de récupération n'est pas comprise entre 80 et 120 %

7.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant (*C*)

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant est identique en tout point à celui appliqué dans le cas où l'efficacité d'extraction est comprise entre 80 et 120%.

La concentration massique en B[a]P est calculée comme indiqué au chapitre 6.1.

7.2 Modèle mathématique utilisé pour la masse mesurée sur le filtre échantillon (m_F)

La première étape consiste à ajouter une solution étalon de capacité d'extraction directement sur le filtre, avant extraction. Puis, le B[a]P est extrait et analysé par CLHP/FLD ou CG/SM.

La deuxième étape consiste à déterminer les masses m_E de B[a]P et m_{SSE} d'étalon de capacité d'extraction.

Dans ces conditions, la **masse mesurée (m_F) sur le filtre échantillon** est calculée à partir de l'équation suivante, soit :

$$m_F = \frac{m_E}{\frac{E}{100} \times \frac{R}{100}} = \frac{m_E}{\frac{m_{SSE}}{m_{SSF}} \times \frac{R}{100}} \qquad (16)$$

Avec :

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon (ng),

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait (ng),

— E l'efficacité d'extraction (%),

— R l'efficacité de récupération (%),

— m_{SSE} la masse de l'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait (ng),

— m_{SSF} la masse de l'étalon de capacité d'extraction ajouté au filtre (ng).

7.3 Modèle mathématique utilisé pour la masse mesurée dans l'extrait (m_E *et* m_{SSE})

7.3.1 Etalonnage externe

La masse mesurée dans l'extrait est calculée comme indiqué au chapitre 6.3.1.

7.3.2 Etalonnage interne

La masse mesurée dans l'extrait est calculée comme indiqué au chapitre 6.3.2.

7.4 Modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression (V)

Le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression *(V)* est calculé comme indiqué au chapitre 6.4.

8 Détermination des incertitudes-types relatives

Afin de rester homogène avec la norme NF EN 15549, les formules des incertitudes-types exposées ci-après sont exprimées en relatif.

8.1 Estimation des incertitudes-types relatives sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de la masse mesurée dans l'extrait (m_E)

8.1.1 Etalonnage externe

Lorsqu'un étalonnage externe est effectué, l'incertitude-type relative sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait prend en compte les incertitudes-types relatives à la linéarité, à la répétabilité analytique, à la préparation des solutions d'étalonnage, à la dérive de l'étalonnage et à la sélectivité de la méthode.

8.1.1.1 Incertitude-type relative de linéarité (m_{reg})

Comme décrit au chapitre 6.3.1, l'étalonnage externe consiste à analyser des solutions d'étalonnage de B[a]P à plusieurs niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents) par CLHP/FLD afin de déterminer la fonction d'étalonnage (surface ou hauteur du pic en fonction de la masse du B[a]P dans les solutions d'étalonnage).

L'incertitude-type relative u_F due à l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage conduit à :

$$u_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}} = \left|\frac{m_{reg} - m_c}{m_c}\right|_{MAX} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \qquad (17)$$

Avec :

— u_F l'incertitude-type relative de linéarité,

— $u(m_{reg})$ l'incertitude-type de linéarité,

— m_{reg} la masse de B[a]P calculée à partir de la fonction d'étalonnage,

— m_c la masse de B[a]P présent dans la solution d'étalonnage.

NOTE Si plusieurs mesurages sont réalisés pour un même niveau de concentration, il convient de prendre la moyenne de ces mesurages pour calculer l'incertitude-type de linéarité.

8.1.1.2 Incertitude-type relative de répétabilité analytique ($X_{répétabilité}$)

L'efficacité de récupération et son incertitude sont déterminées en analysant un matériau de référence certifié (MRC) (cf. chapitre 3.2.1).

Les résultats de cet essai sont également utilisés pour estimer l'incertitude-type relative de répétabilité analytique u_{anal} qui est donnée par l'équation suivante :

$$u_{anal} = \frac{u(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}} = \frac{1}{X_{Répétabilité}} \times \frac{s(m_{E,MRC})}{m_{E,MRC}} = \frac{s(m_{E,MRC})}{m_{E,MRC}} \qquad (18)$$

Avec :

— u_{anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,

— $u(X_{Répétabilité})$ l'incertitude-type de répétabilité analytique,

— $X_{répétabilité}$ le facteur de correction de répétabilité qui est égal à 1,

— $s(m_{E,MRC})$ l'écart-type de répétabilité des mesurages obtenus pour le MRC,

— $m_{E,MRC}$ la masse de B[a]P mesurée dans le MRC.

8.1.1.3 Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage ($X_{étalons}$)

Les solutions d'étalonnage peuvent être préparées par gravimétrie ou par volumétrie. Il est nécessaire de connaître le modèle mathématique de calcul de la concentration des solutions d'étalonnage pour pouvoir évaluer leur incertitude-type absolue.

L'incertitude-type absolue sur les solutions d'étalonnage est une combinaison des incertitudes-types liées :

— aux masses pesées lorsque la méthode gravimétrique est utilisée ou aux volumes prélevés et mesurés lorsque la méthode volumétrique est utilisée,

— à la pureté du B[a]P et du solvant.

Pour chaque solution d'étalonnage, l'incertitude-type relative est ensuite calculée à partir de l'incertitude-type absolue de la façon suivante :

$$\frac{u(X_{étalons})}{X_{étalons}} = \frac{u(m_c)}{\sqrt{n} \times m_c} \qquad (19)$$

Avec :

— $u(X_{étalons})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,

— $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,

— $u(m_C)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P présent dans la solution d'étalonnage,

— n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),

— m_C la masse de B[a]P présent dans la solution d'étalonnage.

Il est recommandé de prendre $\frac{u(m_c)}{m_c}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées.

Pour les solutions d'étalonnage, un exemple de calcul d'incertitude est donné en annexe B.

8.1.1.4 Incertitude-type relative de dérive ($X_{dérive}$)

L'incertitude-type relative u_d due à la dérive entre deux étalonnages qui doit être inférieure ou égale à 5 % selon la norme NF EN 15549 peut être évaluée :

- Soit en utilisant la démarche décrite dans la norme NF EN 15549 :

$$u_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3}\left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2}\right)} \qquad (20)$$

Avec :

— u_d l'incertitude-type relative due à la dérive,

— r_n la réponse du détecteur à la valeur cible pour la réponse à l'étalonnage n,

— r_{n-1} la réponse du détecteur à la valeur cible pour la réponse à l'étalonnage n-1.

- Soit en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur (critère de performance de la norme, carte de contrôle, par exemple) :

$$u_d = \frac{u(X_{Dérive})}{X_{Dérive}} = \frac{1}{X_{Dérive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100}\right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \qquad (21)$$

Avec :

— u_d l'incertitude-type relative due à la dérive,

— $u(X_{Dérive})$ l'incertitude-type due à la dérive,

— $X_{Dérive}$ le facteur de correction due à la dérive qui est égal à 1,

— EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).

8.1.1.5 Incertitude-type relative due à la sélectivité ($X_{sélectivité}$)

La séparation chromatographique doit être optimisée pour que la résolution entre deux pics successifs soit supérieure ou égale à 1,2 en CLHP/FLD et à 1 en CG/SM pour chacun des 2 composés (B[a]P et B[a]P-d12).

Lorsque cette condition est respectée et maîtrisée au cours du temps, la norme NF EN 15549 préconise de négliger l'incertitude-type due à la sélectivité.

8.1.2 Etalonnage interne

Lorsqu'un étalonnage interne est effectué, l'incertitude-type relative sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait comprend les incertitudes-types relatives au facteur de réponse du B[a]P, aux rapports de surface ou de hauteur des pics du B[a]P et de l'étalon interne, à la masse d'étalon interne et à la sélectivité de la méthode.

8.1.2.1 Incertitude-type relative sur le facteur de réponse du B[a]P ($\bar{f}$)

Comme décrit au chapitre 6.3.2., l'étalonnage interne consiste à déterminer le facteur de réponse du B[a]P en utilisant des solutions d'étalonnage de B[a]P à plusieurs niveaux de concentrations (au moins 5 niveaux différents), ainsi qu'une solution d'étalonnage dont la concentration est voisine de la valeur cible du B[a]P dans lesquelles un étalon interne est ajouté.

L'incertitude-type relative sur le facteur de réponse conduit à :

$$\frac{u(\bar{f})}{\bar{f}} = \frac{s_f}{\sqrt{n} \times \bar{f}} \qquad (22)$$

Avec :

— $u(\bar{f})$ l'incertitude-type sur le facteur de réponse,

— $\bar{f}$ le facteur de réponse moyen du B[a]P,

— s_f l'écart-type des facteurs de réponse du B[a]P calculés pour chaque solution d'étalonnage,

— n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère).

8.1.2.2 Incertitude-type relative sur les rapports de surface ou de hauteur des pics du B[a]P et de l'étalon interne (A_E / A_{ISE})

L'incertitude-type sur les rapports de surface ou de hauteur des pics du B[a]P et de l'étalon interne est prise comme étant égale à l'écart-type des facteurs de réponse calculés au chapitre 8.1.2.1., soit :

$$u\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) = \frac{s_f}{\bar{f}} \tag{23}$$

Avec :

— $u\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right)$ l'incertitude-type relative sur les rapports de surface ou de hauteur des pics,

— A_E la surface ou hauteur du pic du B[a]P dans l'extrait (u.a.),

— A_{ISE} la surface ou hauteur du pic de l'étalon interne dans l'extrait (u.a.).

— s_f l'écart-type des facteurs de réponse du B[a]P calculés pour chaque solution d'étalonnage,

— $\bar{f}$ le facteur de réponse moyen du B[a]P.

8.1.2.3 Incertitude-type relative sur la masse d'étalon interne (m_{ISE})

Les solutions d'étalonnage contenant l'étalon interne peuvent être préparées par gravimétrie ou par volumétrie. Il est nécessaire de connaître le modèle mathématique de calcul de la masse d'étalon interne pour pouvoir évaluer son incertitude-type absolue.

L'incertitude-type absolue sur la masse d'étalon interne est une combinaison des incertitudes-types dues :

— aux masses pesées lorsque la méthode gravimétrique est utilisée ou aux volumes prélevés et mesurés lorsque la méthode volumétrique est utilisée,

— à la pureté du solvant.

L'incertitude-type relative sur la masse d'étalon interne est ensuite calculée à partir de l'incertitude-type absolue de la façon suivante :

$$u_{m_{ISE}} = \frac{u(m_{ISE})}{\sqrt{n} \times m_{ISE}} \tag{24}$$

Avec :

— $u_{m_{ISE}}$ l'incertitude-type relative sur la masse d'étalon interne,

— $u(m_{ISE})$ l'incertitude-type sur la masse d'étalon interne présent dans la solution d'étalonnage,

— n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),

— m_{ISE} la masse d'étalon interne présent dans la solution d'étalonnage.

Il est recommandé de prendre $\frac{u(m_{ISE})}{m_{ISE}}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées pour chaque niveau de concentration.

8.1.2.4 Incertitude-type relative due à la sélectivité ($X_{sélectivité}$)

La séparation chromatographique doit être optimisée pour que la résolution entre deux pics successifs soit supérieure ou égale à 1,2 en CLHP/FLD et à 1 en CG/SM pour chacun des 2 composés (B[a]P et B[a]P-d12.

Lorsque cette condition est respectée et maîtrisée au cours du temps, la norme NF EN 15549 préconise de négliger l'incertitude-type due à la sélectivité.

8.2 Estimation des incertitudes-types relatives sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de la masse mesurée sur le filtre échantillon lorsque l'efficacité de récupération est comprise entre 80 et 120 %

8.2.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée dans l'extrait (m_E)

Les différentes contributions d'incertitude sont explicitées au chapitre 8.1.

8.2.2 Incertitude-type relative sur l'efficacité de récupération (*R*)

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de récupération est évaluée de la façon suivante :

$$\frac{u(R)}{R} = \sqrt{\frac{u^2(m_{MRC}) + s^2(m_{E,MRC}) + \frac{(m_{MRC} - m_{E,MRC})^2}{3}}{m_{MRC}^2}} \quad (25)$$

Avec :

- $u(R)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération,
- R l'efficacité de récupération,
- $u(m_{MRC})$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P certifiée dans le matériau de référence,
- $s(m_{E,MRC})$ l'écart-type des masses de B[a]P mesurées pour le matériau de référence certifié,
- m_{MRC} la masse de B[a]P certifiée dans le matériau de référence,
- $m_{E,MRC}$ la masse de B[a]P mesurée pour le matériau de référence certifié.

NOTE Dans le présent document, la variance des masses déterminées pour le matériau de référence certifié ($s^2(m_{E,MRC})$) n'est pas divisée par le nombre de mesurages (n), car les valeurs ne sont pas indépendantes. Si elles le sont, cette variance doit être divisée par le nombre de mesurages (n), comme indiqué dans la norme NF EN 15549.

Lorsque l'utilisateur a déterminé plusieurs fois au cours du temps la valeur de l'efficacité de récupération à partir d'un matériau de référence certifié, il peut alors calculer une erreur maximale tolérée et l'utiliser comme incertitude (carte de contrôle, par exemple) :

$$\frac{u(R)}{R} = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad (26)$$

Avec :

- $u(R)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération,

— R l'efficacité de récupération,

— EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).

8.2.3 Incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction (*E*)

L'incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction est prise comme étant égale :

— Soit à l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération,

— Soit à une erreur maximale tolérée lorsque l'efficacité de récupération a été déterminée plusieurs fois au cours du temps à l'aide de matériaux de référence certifiés.

8.3 Estimation des incertitudes-types relatives sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de la masse mesurée sur le filtre échantillon lorsque l'efficacité de récupération n'est pas comprise entre 80 et 120 %

8.3.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée dans l'extrait (m_E)

Les différentes contributions d'incertitude sont explicitées au chapitre 8.1.

8.3.2 Incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction déposée directement sur le filtre échantillon (m_{SSF})

La solution étalon de capacité d'extraction pouvant être préparée par gravimétrie ou par volumétrie, il est nécessaire de connaître le modèle mathématique de calcul de la concentration d'étalon de capacité d'extraction pour pouvoir évaluer son incertitude-type absolue.

L'incertitude-type absolue sur la masse d'étalon de capacité d'extraction est une combinaison des incertitudes-types liées :

— aux masses pesées lorsque la méthode gravimétrique est utilisée ou aux volumes prélevés lorsque la méthode volumétrique est utilisée,

— à la pureté des composés et du solvant.

L'incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction m_{SSF} est calculée de la façon suivante :

$$u_{m_{SSF}} = \frac{u(m_{SSF})}{m_{SSF}} \quad (27)$$

Avec :

— $u_{m_{SSF}}$ l'incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction,

— $u(m_{SSF})$ l'incertitude-type sur la masse d'étalon de capacité d'extraction sur le filtre échantillon,

— m_{SSF} la masse d'étalon de capacité d'extraction sur le filtre échantillon.

8.3.3 Incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait (m_{SSE})

L'incertitude-type sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait m_{SSE} est calculée en suivant les démarches décrites au chapitre 8.1. et l'incertitude-type relative est donnée par :

$$u_{m_{SSE}} = \frac{u(m_{SSE})}{m_{SSE}} \tag{28}$$

Avec :

— $u_{m_{SSE}}$ l'incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait,

— $u(m_{SSE})$ l'incertitude-type sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait,

— m_{SSE} la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait.

8.3.4 Incertitude-type relative sur l'efficacité de récupération (*R*)

L'incertitude-type sur l'efficacité de récupération est calculée en suivant la démarche décrite au chapitre 8.2.2.

8.4 Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site (φ_{sam})

Dans le cas des préleveurs grand débit utilisé en France par les AASQA, l'incertitude-type relative sur le débit de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site au niveau de la tête de prélèvement est calculée comme suit :

$$\frac{u^2(\varphi_{sam})}{(\varphi_{sam})^2} = \frac{u^2(\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa})}{(\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{ambiante})}{(\overline{T}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{ambiante})}{(\overline{P}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{interne})}{4\times(\overline{T}_{interne})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{interne})}{4\times(\overline{P}_{interne})^2} \tag{29}$$

Avec :

— $u(\varphi_{sam})$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),

— φ_{sam} le débit de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),

— $u(\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa})$ l'incertitude-type sur le débit de consigne, exprimé à 288 K et 1013 hPa (m^3/min),

— $\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa}$ le débit de consigne exprimé à 288 K et 1013 hPa (m^3/min),

— $u(\overline{T}_{ambiante})$ l'incertitude-type sur la température ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (K),

— $\overline{T}_{ambiante}$ la température ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (K),

— $u\left(\overline{P}_{ambiante}\right)$ l'incertitude-type sur la pression ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (hPa),

— $\overline{P}_{ambiante}$ la pression ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (hPa),

— $u\left(\overline{T}_{interne}\right)$ l'incertitude-type sur la température interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (K),

— $\overline{T}_{interne}$ la température interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (K),

— $u\left(\overline{P}_{interne}\right)$ l'incertitude-type sur la pression interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (hPa),

— $\overline{P}_{interne}$ la pression interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (hPa).

8.4.1 Incertitude-type sur $\varphi_{consigne,288K,1013hPa}$

L'incertitude-type sur le débit de consigne assigné au niveau du débitmètre interne est liée :

— à la justesse du débitmètre interne,

— à la lecture pour déplacer la cellule photoélectrique et fixer le débit de consigne (le flotteur oscillant légèrement, il convient donc de rajouter l'influence de la lecture supérieure sur l'incertitude associée à la résolution des graduations sur le débitmètre),

— à la stabilité du débit pendant la période de mesure ; la stabilité du débit et la compensation de la perte de charge due au dépôt des particules sur le filtre, est assurée par l'asservissement du débit de la turbine à la cellule photoélectrique placée au niveau du débitmètre.

$$u^2\left(\varphi_{consigne,288K,1013hPa}\right) = u_{justesse,\varphi consigne}{}^2 + u_{lecture,\varphi consigne}{}^2 + u_{stabilité,\varphi consigne}{}^2 \qquad (30)$$

Avec :

— $u_{justesse,\varphi consigne}$ l'incertitude-type liée à la justesse du débitmètre (m^3/min),

— $u_{lecture,\varphi consigne}$ l'incertitude-type liée à la lecture sur le débitmètre (m^3/min),

— $u_{stabilité,\varphi consigne}$ l'incertitude-type liée à la stabilité du débit pendant la période de mesure (m^3/min).

Justesse du débitmètre : d'après le constructeur, le débitmètre interne est de classe 2,5. Il est gradué en mm, de 0 à 270 mm correspondant à une gamme de débit de 0 à 1,052 m^3/min aux conditions 288 K et 1013 hPa. Soit une justesse de : 2,5% de 1,052 m^3/min = 0,0263 m^3/min = 1,578 m^3/h.

$$u_{justesse,\varphi consigne} = \frac{1{,}578}{\sqrt{3}} = 0{,}92 \text{ m}^3\text{/h} \qquad (31)$$

Lecture du débit sur le débitmètre : une graduation de 1 mm correspond à un débit de 3,04 à 4,4 l/min. Autour de 0,5 m^3/min, ordre de grandeur du débit de consigne, une graduation correspond à environ 3,6 l/min, que l'on peut arrondir à 4 l/min. Lors de l'ajustage du débitmètre, on peut considérer que la lecture peut se faire à 5 mm près soit 20 l/min ou encore 1,20 m^3/h.

$$u_{lecture,\varphi consigne} = \frac{1{,}20}{2\sqrt{3}} = 0{,}35 \text{ m}^3/\text{h} \qquad (32)$$

Stabilité du débit prélevé : la norme NF EN 15549 demande que le système d'échantillonnage soit équivalent à celui décrit dans la norme NF EN 12341 (Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension). Celle-ci exige que le débit moyen sur la durée de l'échantillonnage soit égal au débit initial à 5% près et que les débits instantanés ne s'écartent pas de plus de 10% du débit initial.

L'incertitude liée à la stabilité du débit peut donc être calculée en prenant comme EMT cette exigence soit une EMT de 10% sur le débit, équivalente à 3 m^3/h. L'incertitude-type est calculée comme suit :

$$u_{stabilité,\varphi consigne} = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1{,}73 \text{ m}^3/\text{h} \qquad (33)$$

8.4.2 Incertitudes-types sur $\bar{T}_{interne}$ et $\bar{T}_{ambiante}$

Soit les capteurs de température sont étalonnés à plusieurs niveaux de la plage de température susceptible d'être couverte et l'incertitude est calculée à partir des données des certificats d'étalonnage ou des constats de vérification, soit ils ne sont pas étalonnés et à défaut l'incertitude peut être calculée sur la base des caractéristiques de performances données par le fabricant ou de justesse du capteur évaluée par l'utilisateur.

Cas où le capteur de température interne ou ambiante peut être étalonné :

$$u(\bar{T}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\bar{T}_{interne}})}{2}\right)^2 + S_{r,\bar{T}_{interne}}^{\;2}} \qquad (34)$$

$$u(\bar{T}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\bar{T}_{ambiante}})}{2}\right)^2 + S_{r,\bar{T}_{ambiante}}^{\;2}} \qquad (35)$$

Avec :

— $u(\bar{T}_{interne})$, $u(\bar{T}_{ambiante})$ respectivement l'incertitude-type sur la température interne moyenne et sur la température ambiante moyenne sur la durée du prélèvement (K),

— $U(Etalonnage_{\bar{T}_{interne}})$, $U(Etalonnage_{\bar{T}_{ambiante}})$ l'incertitude élargie du capteur étalonné donnée dans le certificat d'étalonnage ou le constat de vérification (K),

— $S_{r,\bar{T}_{interne}}$, $S_{r,\bar{T}_{ambiante}}$ l'écart-type de répétabilité du capteur de température (K).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité est inférieur à la résolution de la mesure de température, alors c'est cette dernière qui est prise en compte :

$$u(\bar{T}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\bar{T}interne})}{2}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\bar{T}interne}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (36)$$

$$u(\bar{T}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\bar{T}ambiante})}{2}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\bar{T}ambiante}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (37)$$

Avec :

— $Rés_{\bar{T}interne}$, $Rés_{\bar{T}ambiante}$ la résolution du capteur de température (K).

NOTE Les capteurs de température des préleveurs grand débit utilisés par les AASQA ont une résolution de 0,1 K.

Cas où le capteur de température interne ou ambiante ne peut pas être étalonné : l'incertitude-type associée à la température est obtenue à partir des caractéristiques de performance données par le constructeur et la valeur de justesse du capteur de température est à considérer comme une EMT. La justesse du capteur peut être aussi évaluée par l'utilisateur par comparaison à un capteur de référence.

$$u(\bar{T}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\bar{T}interne}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\bar{T}interne}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (38)$$

$$u(\bar{T}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\bar{T}ambiante}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\bar{T}ambiante}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (39)$$

Avec :

— $u(\bar{T}_{interne})$, $u(\bar{T}_{ambiante})$ respectivement l'incertitude-type sur la température interne moyenne et sur la température ambiante moyenne (K),

— $EMT_{\bar{T}interne}$, $EMT_{\bar{T}ambiante}$ l'EMT du capteur de température donnée par le fabricant ou évaluée par l'utilisateur (K),

— $Rés_{\bar{T}interne}$, $Rés_{\bar{T}ambiante}$ la résolution du capteur de température (K).

Cas particulier des préleveurs non équipés d'un capteur de température ambiante :

Certains préleveurs grand débit utilisés par les AASQA ne sont pas équipés de capteur de température au niveau de la tête de prélèvement. Dans la programmation du préleveur, la température ambiante est prise égale à la température mesurée par le capteur de température interne moins 3 K.

Des essais réalisés en mai 2009 par le LCSQA pendant 15 jours avec un préleveur équipés et un préleveur non équipé de capteur de température ambiante, et avec un capteur de température de référence ajouté au niveau des têtes de prélèvement, ont montré que l'écart entre la température ambiante estimée et la température ambiante mesurée pouvait être inférieure mais aussi supérieure à 3 K. Les écarts peuvent notamment être liés au fait que la température interne n'est pas seulement influencée par la température ambiante mais aussi par exemple par la turbine qui peut chauffer au cours du prélèvement. L'écart maximal relevé sur 24h lors de ces essais a été de 7 K.

Il convient d'ajouter dans l'estimation de l'incertitude, la contribution du biais sur la valeur de température ambiante estimée à partir de la température interne, en prenant en compte une erreur d'étendue de 10 K.

Les composantes de l'incertitude-type associée à la température ambiante sont donc celles de l'incertitude-type de la mesure de température interne comme données dans l'équation (36), auxquelles est ajoutée l'incertitude liée à l'estimation de la température ambiante à partir de la température interne.

$$u(\overline{T}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\overline{T}interne})}{2}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\overline{T}interne}}{2\sqrt{3}}\right) + \left(\frac{Ecart_{Tinterne_Tambiante}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (40)$$

NOTE Si le préleveur n'est pas équipé de capteur de température ambiante, il est possible de placer un capteur à proximité de la tête de prélèvement. Dans ce cas, l'incertitude associée à la température ambiante sera estimée sur la base des caractéristiques et / ou de l'étalonnage de ce capteur.

8.4.3 Incertitude-type sur $\overline{P}_{interne}$ et $\overline{P}_{ambiante}$

Soit les capteurs de pression sont étalonnés et l'incertitude est calculée à partir des données des certificats d'étalonnage ou des constats de vérification, soit ils ne sont pas étalonnés et à défaut l'incertitude peut être calculée sur la base des caractéristiques de performance données par le fabricant ou de la justesse du capteur évaluée par l'utilisateur.

Cas où les capteurs de pression peuvent être étalonnés :

$$u(\overline{P}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\overline{P}interne})}{2}\right)^2 + S_{r,\overline{P}interne}^2} \quad (41)$$

$$u(\overline{P}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\overline{P}ambiante})}{2}\right)^2 + S_{r,\overline{P}ambiante}^2} \quad (42)$$

Avec :

- $u(\overline{P}_{interne})$, $u(\overline{P}_{ambiante})$ respectivement l'incertitude-type sur la pression interne moyenne et sur la pression ambiante moyenne pendant la durée du prélèvement (hPa),
- $U(Etalonnage_{\overline{P}interne})$, $U(Etalonnage_{\overline{P}ambiante})$ l'incertitude élargie du capteur étalonné donnée dans le certificat d'étalonnage ou le constat de vérification (hPa),
- $S_{r,\overline{P}interne}$, $S_{r,\overline{P}ambiante}$ l'écart-type de répétabilité du capteur de pression (hPa).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité est inférieur à la résolution de la mesure de pression, alors c'est cette dernière qui est prise en compte :

$$u(\overline{P}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\overline{P}interne})}{2}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\overline{P}interne}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (43)$$

$$u(\overline{P}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\overline{P}ambiante})}{2}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\overline{P}ambiante}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (44)$$

Avec :

— $Rés_{\overline{P}_{interne}}$, $Rés_{\overline{P}_{ambiante}}$ la résolution du capteur de pression (hPa).

<u>Cas où le capteur de pression interne ou ambiante ne peut pas être étalonné :</u> l'incertitude-type associée à la pression est obtenue à partir des caractéristiques de performance données par le fabricant et la valeur de justesse du capteur de pression est à considérer comme une EMT. La justesse du capteur peut être aussi évaluée par l'utilisateur par comparaison à un capteur de référence.

L'incertitude liée à la pression est alors calculée en appliquant les équations (43) et (44).

$$u(\overline{P}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\overline{P}_{interne}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\overline{P}_{interne}}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (45)$$

$$u(\overline{P}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\overline{P}_{ambiante}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés_{\overline{P}_{ambiante}}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (46)$$

Avec :

— $u(\overline{P}_{interne})$, $u(\overline{P}_{ambiante})$ respectivement l'incertitude-type sur la pression interne moyenne et sur la pression ambiante moyenne (hPa),

— $EMT_{\overline{P}_{interne}}$, $EMT_{\overline{P}_{ambiante}}$ l'EMT du capteur de pression donnée par le fabricant ou évaluée par l'utilisateur (hPa),

— $Rés_{\overline{P}_{interne}}$, $Rés_{\overline{P}_{ambiante}}$ la résolution du capteur de pression interne (hPa) ; les capteurs de pression ont une résolution de 1 hPa.

<u>Cas particulier des préleveurs non équipés d'un capteur de pression ambiante :</u>

Certains préleveurs grand débit utilisés par les AASQA ne sont pas équipés de capteur de pression au niveau de la tête de prélèvement. Dans la programmation du préleveur, la pression ambiante est prise égale à la pression mesurée par le capteur de pression interne lorsque la turbine est à l'arrêt, avant le démarrage du prélèvement.

L'incertitude-type est donc celle du capteur de pression interne à laquelle il convient d'ajouter l'incertitude liée à une variation potentielle de pression sur la période de prélèvement par rapport à la pression mesurée avant le démarrage de la turbine.

A titre indicatif, des essais réalisés par le LCSQA en mai 2009 pendant 15 jours avec un préleveur équipé et un préleveur non équipé de capteur de pression ambiante, et avec un capteur de pression ambiante de référence ajouté ont conduit à des écarts entre la pression ambiante des préleveurs et la pression ambiante de référence compris entre 0,1 et 4,0 hPa. La comparaison des pressions internes, turbines à l'arrêt, entre 5 préleveurs a conduit également à des écarts ne dépassant pas 4 hPa.

La notice du préleveur annonce pour les capteurs de pression, une justesse de 2 % soit environ 20 hPa.

Au vu des essais réalisés, l'application comme EMT de la justesse indiquée dans la notice permet à priori de couvrir, le cas échant, une variation de pression ambiante pendant la durée de prélèvement qui ne dépasse pas 24h en général.

L'incertitude associée à la pression ambiante peut alors être évaluée en appliquant l'équation (46).

NOTE Si le préleveur n'est pas équipé de capteur de pression ambiante, il est possible de placer un capteur à proximité de la tête de prélèvement. Dans ce cas, l'incertitude associée à la pression ambiante sera estimée sur la base des caractéristiques et / ou de l'étalonnage de ce capteur.

8.5 Incertitude-type sur le temps de prélèvement (*t*)

La norme NF EN 15549 indique que pour un temps de prélèvement de 24h, l'incertitude-type relative sur le mesurage de t est négligeable quand t est mesuré à ± 0,5 min près.

9 Calcul de l'incertitude-type composée sur la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant lorsque l'efficacité récupération est comprise entre 80 et 120 %

9.1 Incertitude-type composée sur la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant

Comme vu au chapitre 6.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant est le suivant :

$$C = \frac{m_F}{V}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente, comme décrit dans la partie 1, conduit à :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_F)}{{m_F}^2} + \frac{u^2(V)}{V^2} \qquad (47)$$

Avec :

— $u(C)$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique en B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site,

— C la concentration massique en B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site,

— $u(m_F)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— $u(V)$ l'incertitude-type sur le volume de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,

— V le volume de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site.

Comme indiqué dans le chapitre 6, la masse de B[a]P mesurée sur le filtre échantillon m_F et le volume de prélèvement V font l'objet de modèles mathématiques auxquels est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

Dans le cas où plusieurs filtres sont extraits simultanément, l'incertitude sur le volume total est calculée comme suit :

$$u^2(V_{total}) = \sum_{i=1}^{n} u^2(V_i) \quad (48)$$

— $u(V_{total})$ l'incertitude-type sur le volume total de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,

— $u(V_i)$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé pour le filtre i aux conditions réelles de température et de pression du site.

9.2 Incertitude-type sur la masse mesurée sur le filtre échantillon

Comme vu au chapitre 6.2, le modèle mathématique utilisé pour la masse (m_F) sur le filtre échantillon est le suivant :

$$m_F = \frac{m_E}{\frac{E}{100} \times \frac{R}{100}} = 10^4 \times \frac{m_E}{E \times R}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente, comme décrit dans la partie 1, conduit à :

$$\frac{u^2(m_F)}{m_F^2} = \frac{u^2(m_E)}{m_E^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} \quad (49)$$

Avec :

— $u(m_F)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— $u(m_E)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— $u(E)$ l'incertitude-type sur l'efficacité d'extraction,

— E l'efficacité d'extraction,

— $u(R)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération,

— R l'efficacité de récupération.

9.3 Incertitude-type sur la masse mesurée dans l'extrait

9.3.1 Etalonnage externe

Lorsqu'on considère l'étalonnage externe, le modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée dans l'extrait (m_E) est le suivant (cf. chapitre 6.3.1) :

$$m_E = m_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante :

$$\frac{u^2(m_E)}{m_E^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} \quad (50)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme NF EN 15549 et en considérant la sélectivité comme négligeable, l'équation (50) conduit à l'expression finale de $\frac{u^2(m_E)}{m_E^2}$, soit :

$$\frac{u^2(m_E)}{m_E^2} = u_F^2 + u_{anal}^2 + \frac{u^2(m_c)}{n \times m_c^2} + u_d^2 \quad (51)$$

Avec :

— $u(m_E)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— u_F l'incertitude-type relative de linéarité,

— u_{anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,

— $u(m_c)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P présent dans la solution d'étalonnage,

— n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),

— m_c la masse de B[a]P présent dans la solution d'étalonnage,

— u_d l'incertitude-type relative due à la dérive.

9.3.2 Etalonnage interne

Lorsqu'on considère l'étalonnage interne, le modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée dans l'extrait (m_E) est le suivant (cf. chapitre 6.3.2) :

$$m_E = \frac{\hat{f} \times A_E \times m_{ISE}}{A_{ISE}} \times X_{sélectivité}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante :

$$\frac{u^2(m_E)}{m_E^2} = \frac{u^2(\hat{f})}{\hat{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} \quad (52)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme NF EN 15549, l'équation (52) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(m_E)}{m_E^2}$ suivante :

$$\frac{u^2(m_E)}{m_E^{\ 2}} = \frac{s_f^2}{n \times \bar{f}^2} + \frac{s_f^2}{\bar{f}^2} + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}^{\ 2}} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^{\ 2}} \quad (53)$$

Avec :

— $u(m_E)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— s_f l'écart-type des facteurs de réponse calculés pour chaque solution d'étalonnage,

— n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisés pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),

— $\bar{f}$ le facteur de réponse moyen du B[a]P,

— $u(m_{ISE})$ l'incertitude-type sur la masse d'étalon interne présent dans la solution d'étalonnage,

— m_{ISE} la masse d'étalon interne présent dans la solution d'étalonnage,

— $u(X_{sélectivité})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la sélectivité du détecteur pour le B[a]P,

— $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité du détecteur pour le B[a]P.

9.4 Incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression

Le modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression (*V*) est le suivant (cf. chapitre 6.4) :

$$V = \varphi_{sam} \times t$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante :

$$\frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}^{\ 2}} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (54)$$

Avec :

— $u(V)$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,

— V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,

— $u(\varphi_{sam})$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement moyen mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,

— φ_{sam} le débit de prélèvement moyen mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,

— $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,

— t le temps de prélèvement.

10 Calcul de l'incertitude-type composée sur la concentration de B[a]P dans l'échantillon lorsque l'efficacité de récupération n'est pas comprise entre 80 et 120 %

10.1 Incertitude-type composée sur la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant

Comme vu au chapitre 7.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant est le suivant :

$$C = \frac{m_F}{V}$$

L'incertitude-type composée sur la concentration de B[a]P dans l'échantillon d'air ambiant est estimée comme indiqué au chapitre 9.1.

Comme indiqué dans le chapitre 7, la masse de B[a]P mesurée sur le filtre échantillon m_F et le volume de prélèvement V font l'objet de modèles mathématiques auxquels est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

10.2 Incertitude-type sur la masse mesurée sur le filtre échantillon

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée sur le filtre échantillon (m_F) est le suivant (cf. chapitre 7.2.) :

$$m_F = \frac{m_E}{\frac{E}{100} \times \frac{R}{100}} = \frac{m_E}{\frac{m_{SSE}}{m_{SSF}} \times \frac{R}{100}}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante :

$$\frac{u^2(m_F)}{{m_F}^2} = \frac{u^2(m_E)}{{m_E}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{{m_{SSF}}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{{m_{SSE}}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} \quad (55)$$

Avec :

— $u(m_F)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— m_F la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— $u(m_E)$ l'incertitude-type sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— m_E la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— $u(m_{SSF})$ l’incertitude-type sur la masse d'étalon de capacité d'extraction déposée directement sur le filtre échantillon,

— m_{SSF} la masse d'étalon de capacité d'extraction déposée directement sur le filtre échantillon,

— $u(m_{SSE})$ l’incertitude-type sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait,

— m_{SSE} la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait,

— $u(R)$ l’incertitude-type sur l'efficacité de récupération,

— R l’efficacité de récupération.

10.3 Incertitude-type sur la masse mesurée dans l'extrait

10.3.1 Etalonnage externe

Pour l'étalonnage externe, l'incertitude-type sur la masse mesurée dans l'extrait est estimée comme indiqué au chapitre 9.3.1.

10.3.2 Etalonnage interne

Pour l'étalonnage interne, l'incertitude-type sur la masse mesurée dans l'extrait est estimée comme indiqué au chapitre 9.3.2.

10.4 Incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression

L'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression (V) est estimée comme indiqué au chapitre 9.4.

11 Récapitulatif des paramètres pris en compte dans le budget d’incertitudes

11.1 Dans le cas d'une efficacité de récupération comprise entre 80 et 120 % et en étalonnage externe

La combinaison des équations (47), (49), (50) et (54) conduit à l'expression globale de l'incertitude-type composée $u(C)$ sur les concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant, soit :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (56)$$

En utilisant les notations du chapitre 8 et en négligeant la sélectivité (cf. chapitre 8.1.1.5.), l'équation (56) prend la forme suivante :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = u_F{}^2 + u_{anal}{}^2 + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}{}^2} + u_d{}^2 + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}{}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (57)$$

11.2 Dans le cas d'une efficacité de récupération comprise entre 80 et 120 % et en étalonnage interne

La combinaison des équations (47), (49), (52) et (54) conduit à l'expression globale de l'incertitude-type composée *u(C)* sur les concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant, soit :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}{}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}{}^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}{}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (58)$$

En négligeant la sélectivité (cf. chapitre 8.1.2.4.), l'équation (58) prend la forme suivante :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}{}^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}{}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (59)$$

11.3 Dans le cas d'une efficacité de récupération non comprise entre 80 et 120 % et en étalonnage externe

La combinaison des équations (47), (50) et (54) et (55) conduit à l'expression globale de l'incertitude-type composée *u(C)* sur les concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant, soit :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}{}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}{}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}{}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}{}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}{}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{m_{SSF}{}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{m_{SSE}{}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}{}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (60)$$

En utilisant les notations du chapitre 8 et en négligeant la sélectivité (cf. chapitre 8.1.1.5.), l'équation (60) prend la forme suivante:

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = u_F{}^2 + u_{anal}{}^2 + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}{}^2} + u_d{}^2 + \frac{u^2(m_{SSF})}{m_{SSF}{}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{m_{SSE}{}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}{}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (61)$$

11.4 Dans le cas d'une efficacité de récupération non comprise entre 80 et 120 % et en étalonnage interne

La combinaison des équations (47), (52), (54) et (55) conduit à l'expression globale de l'incertitude-type composée *u(C)* sur les concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant, soit :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{m_{SSF}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{m_{SSE}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(f_{sam})}{f_{sam}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \qquad (62)$$

En négligeant la sélectivité (cf. chapitre 8.1.2.4.), l'équation (62) prend la forme suivante :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(\bar{f})}{\bar{f}^2} + u^2\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right) + \frac{u^2(m_{ISE})}{n \times m_{ISE}^2} + \frac{u^2(m_{SSF})}{m_{SSF}^2} + \frac{u^2(m_{SSE})}{m_{SSE}^2} + \frac{u^2(R)}{R^2} + \frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \qquad (63)$$

11.5 Tableau récapitulatif

Le tableau suivant résume les données nécessaires à la détermination des incertitudes-types utilisées dans les équations (57), (59), (61) et (63) pour l'estimation de l'incertitude sur les concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant.

<u>Tableau 2 :</u> Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure des concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Notation	Source de l'estimation des éléments	Fréquence de détermination	Organisme responsable
Incertitude-type relative de linéarité	u_F	Equation (17)	A chaque étalonnage	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative de répétabilité analytique	u_{anal}	Equation (18)	Au moins tous les 6 mois avec un MRC	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage	$\frac{u(X_{étalons})}{X_{étalons}}$	Equation (19)	Pour chaque lot d'analyses	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative de dérive du détecteur entre deux étalonnages	u_d	Equations (20) et (21)	- Démarche décrite par la norme NF EN 15549 - Exploitation réactualisée des écarts obtenus entre 2 étalonnages (EMT)	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur le facteur de réponse du B[a]P	$\frac{u(\bar{f})}{\bar{f}}$	Equation (22)	Pour chaque extrait	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur les rapports de surface ou de hauteur des pics	$u\left(\frac{A_E}{A_{ISE}}\right)$	Equation (23)	Pour chaque extrait	Laboratoire d'analyse

<u>Tableau 2 :</u> Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure des concentrations massiques journalières de B[a]P dans un échantillon d'air ambiant (suite)

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	**Notation**	**Source de l'estimation des éléments**	**Fréquence de détermination**	**Organisme responsable**
Incertitude-type relative sur la masse d'étalon interne	$\frac{u(m_{ISE})}{\sqrt{n} \times m_{ISE}}$	Equation (24)	Pour chaque extrait	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur l'efficacité de récupération	$\frac{u(R)}{R}$	Equations (25) et (26)	Au moins tous les 6 mois avec un MRC	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction	$\frac{u(E)}{E}$	Chapitre 8.2.3.	Au moins tous les 6 mois avec un MRC	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction	$\frac{u(m_{SSF})}{m_{SSF}}$	Equation (27)	Pour chaque extrait	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur la masse d'étalon de capacité d'extraction mesurée dans l'extrait	$\frac{u(m_{SSE})}{m_{SSE}}$	Equation (28)	Pour chaque extrait	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement	$\frac{u(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}}$	Equations (29) à (46)	A chaque prélèvement	Organisme de prélèvement
Incertitude-type relative sur le temps de prélèvement	$\frac{u(t)}{t}$	Négligeable (Chapitre 8.5)	Sans objet, à condition que t soit mesuré à ± 0,5 min près pour des périodes de prélèvement supérieures ou égales à 24 heures	Organisme de prélèvement

12 Expression finale du résultat

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement *k* conventionnellement égal à 2.

Les incertitudes élargies absolue et relative associées à la concentration massique journalière (*C)* de B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site sont calculées comme suit :

$$U(C) = k \times \sqrt{u^2(C)} = 2 \times \sqrt{u^2(C)} \qquad (64)$$

$$U_{rel}(C) = \frac{U(C)}{C} \times 100 \qquad (65)$$

Avec :

— $U(C)$ l'incertitude élargie absolue sur la concentration massique journalière de B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en ng/m^3),

— k le facteur d'élargissement,

— $u(C)$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique journalière de B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en ng/m^3),

— $U_{rel}(C)$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique journalière de B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en %).

L'annexe C donne un exemple d'estimation de l'incertitude pour une concentration massique journalière de B[a]P de l'ordre de 1 ng/m^3 (Valeur cible).

Suite du rapport page suivante

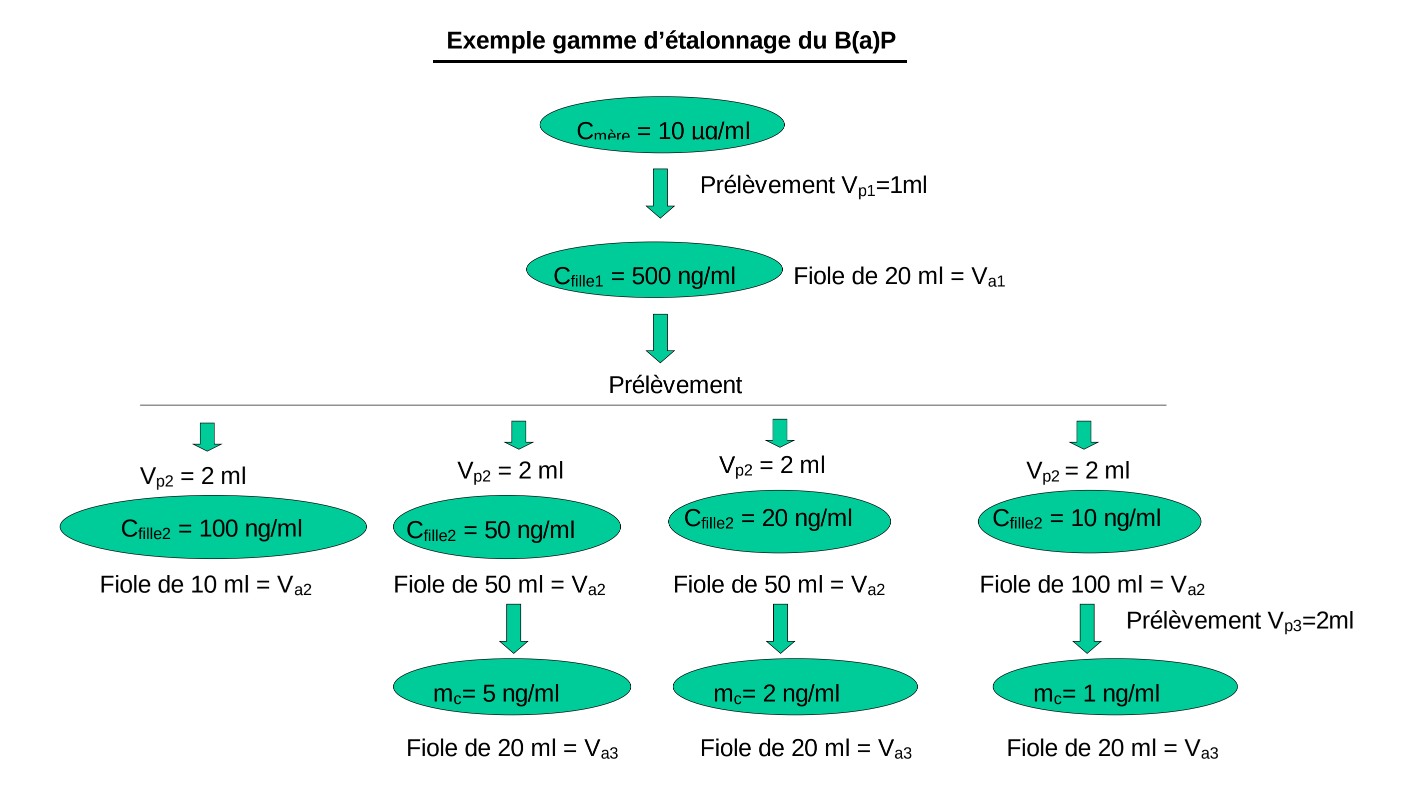
Annexe A
Critères de performance

Contribution à l'incertitude	Critère de performance (NF EN 15549 : 2008)
Prélèvement	
Débit de prélèvement	Incertitude relative ≤ 5 %
Temps de prélèvement	Incertitude relative ≤ 0,1 %
Masse de B[a]P dans l'échantillon	
Efficacité de prélèvement	Négligeable
Stabilité	Négligeable
Mesurage de la masse de B[a]P par étalonnage externe	
Efficacité d'extraction	Valeur comprise entre 80 et 120 % à la valeur cible avec une incertitude relative ≤ 3 %
Masse de B[a]P dans les solutions d'étalonnage	Incertitude relative ≤ 2 %
Ecart de linéarité de la fonction d'étalonnage	Résidus relatifs dans la gamme d'étalonnage ≤ 3 % et à la valeur limite d'exposition ≤ 2 %
Dérive de réponse entre les étalonnages	Incertitude relative ≤ 5 %
Répétabilité de l'analyse	Incertitude relative ≤ 3 %
Sélectivité	CLHP : Facteur de résolution > 1,2 CG/SM : Facteur de résolution > 1 pour le B[a]P
Mesurage de la masse de B[a]P par étalonnage interne	
Efficacité d'extraction	Valeur comprise entre 80 et 120 % à la valeur cible avec une incertitude relative ≤ 3 %
Facteur de réponse moyen du B[a]P	Incertitude relative ≤ 5 %
Concentration de l'étalon interne dans l'extrait	Incertitude relative ≤ 2 %
Sélectivité	CLHP : Facteur de résolution > 1,2 CG/SM : Facteur de résolution > 1 pour chacun des 2 composés (B[a]P et B[a]P-d12)
Justesse du facteur de réponse (Rapport $u\left(\frac{A_E}{A_{IS}}\right)$)	Incertitude relative ≤ 3 %
Mesurage de la masse de B[a]P sur le filtre échantillon	
Coefficient de récupération $r = \frac{m_{SSF}}{m_{SSE}}$	Valeur supérieure à 50 % avec une incertitude relative ≤ 5 %
Masse de B[a]P dans le blanc	
Masse de B[a]P dans le filtre blanc avant prélèvement	Masse ≤ 1 % de la valeur limite

Annexe B
Exemple d'estimation de l'incertitude sur des solutions d'étalonnage préparées par volumétrie

B.1 Calcul de l'incertitude-type relative sur les concentrations des solutions d'étalonnage

Des solutions d'étalonnage sont préparées en diluant une solution mère ayant une concentration de 10 µg/ml (cf. schéma ci-après).



Dans cet exemple, la solution d'étalonnage initiale ($C_{mère}$) est diluée :

— soit deux fois, ce qui conduit à une concentration finale des solutions d'étalonnage de :

$$m_c = \frac{C_{mère} \times V_{p1} \times V_{p2}}{V_{a1} \times V_{a2}} \quad (66)$$

— soit trois fois, ce qui conduit à une concentration finale des solutions d'étalonnage de :

$$m_c = \frac{C_{mère} \times V_{p1} \times V_{p2} \times V_{p3}}{V_{a1} \times V_{a2} \times V_{a3}} \quad (67)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur la concentration d'une solution d'étalonnage, soit :

$$\frac{u(m_c)}{m_c} = \sqrt{\frac{u^2(C_{mère})}{C_{mère}^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{u^2(V_{pi})}{(V_{pi})^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{u^2(V_{ai})}{(V_{ai})^2}} \quad (68)$$

Les incertitudes-types des variables sont regroupées dans le tableau qui suit.

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi-étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes-types	Incertitudes-types combinées
$C_{mère}$	10 µg/ml	Tolérance ± **0,5 µg/ml** (certificat)	0,5	B : uniforme	$0{,}5/\sqrt{3}$	0,289 µg/ml
V_{pi}	1 ml	**Pipette de 1 ml** - Tolérance : ± 0,007 ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,0068 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,007 0,0068 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0{,}007}{\sqrt{3}}$ 0,0068	$\sqrt{\left(\frac{0{,}007}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0{,}0068^2}$ 0,00791 ml
	2 ml	**Pipette de 2 ml** - Tolérance : ± 0,010 ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,006 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,010 0,006 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0{,}010}{\sqrt{3}}$ 0,006	$\sqrt{\left(\frac{0{,}010}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0{,}006^2} =$ 0,00833 ml
V_{ai}	10 ml	**Fiole de 10 ml** - Tolérance : ± 0,015 ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,010 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,015 0,010 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0{,}015}{\sqrt{3}}$ 0,010	$\sqrt{\left(\frac{0{,}015}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0{,}010^2} =$ 0,0132 ml

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi-étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes- types	Incertitudes-types combinées
V_{ai}	20 ml	**Fiole de 20 ml** - Tolérance : ± 0,025ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,030 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,06 0,030 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,06}{\sqrt{3}}$ 0,030	$\sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,030^2} =$ 0,0458 ml
	50 ml	**Fiole de 50 ml** - Tolérance : ± 0,035 ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,022 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,035 0,022 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,035}{\sqrt{3}}$ 0,022	$\sqrt{\left(\frac{0,035}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,022^2} =$ 0,0299 ml
	100 ml	**Fiole de 100 ml** - Tolérance : ± 0,06 ml (verrerie classe A) - Ecart-type de répétabilité : 0,030 ml (calculé à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,06 0,030 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,06}{\sqrt{3}}$ 0,030	$\sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,030^2} =$ 0,0458 ml

Si on considère la solution d'étalonnage à 1 ng/ml, l'incertitude-type relative s'obtient par la formule suivante, soit :

$$\frac{u(m_c)}{m_c} = \sqrt{\frac{(0,289)^2}{(10)^2} + \frac{(0,00791)^2}{(1)^2} + \frac{(0,00833)^2}{(2)^2} + \frac{(0,00833)^2}{(2)^2} + \frac{(0,0458)^2}{(20)^2} + \frac{(0,0458)^2}{(100)^2} + \frac{(0,0458)^2}{(20)^2}}$$

Les incertitudes-types relatives ont été calculées pour les autres solutions d'étalonnage et sont regroupées dans le tableau ci-après.

Solution d'étalonnage	1 ng/ml	2 ng/ml	5 ng/ml	10 ng/ml	50 ng/ml	100 ng/ml
$\frac{u(m_c)}{m_c}$	3,07 %	3,07 %	3,08 %	3,04 %	3,05 %	3,04 %
$\frac{U(m_c)}{m_c}$ (k=2)	6,14 %	6,14 %	6,15 %	6,08 %	6,10 %	6,08 %

Dans cet exemple, l'incertitude liée à la solution mère est prépondérante, les incertitudes liées au pipetage et aux fioles jaugées sont négligeables.

Annexe C
Exemple d'estimation de l'incertitude sur une concentration de B[a]P de 1,36 ng/m^3

Les calculs sont basés sur des données issues d'essais réalisés par INERIS.

Il est rappelé, conformément à l'avertissement du présent document, que l'objectif de cet exemple numérique est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte. Les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure.

C.1 Conditions expérimentales

L'exemple ci-dessous est basé sur le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans un échantillon de particules PM_{10} collectés durant 24 heures sur un site urbain en milieu rural (dans l'Oise) sur un filtre en fibre de quartz de diamètre 150 mm à l'aide d'un DA80.

Lors de la période d'essai, le débit de consigne a été réglé à 30 m^3/h, ce qui a conduit dans les conditions ambiantes de température et de pression moyennes sur les 24 heures de prélèvement à un débit φ_{sam} de 27,77 m^3/h.

L'analyse du filtre en laboratoire a conduit à une masse de B[a]P égale à 901 ng/filtre. De plus, 3 filtres vierges ont été analysés durant la campagne : il n'a été détecté de B[a]P dans aucun d'entre eux, la concentration se trouvant en-dessous des limites de détection de la méthode (< 0,3 ng/ml). Enfin, 6 échantillons de matériaux de référence (MRC - NIST 1649a) ont été analysés, ce qui a conduit à un taux de récupération moyen de 99,5 % (cf. chapitre C.2.5). Par ailleurs, un étalonnage externe a été utilisé pour la quantification du B[a]P.

Compte tenu des résultats obtenus avec le matériau de référence, le modèle mathématique utilisé pour la détermination de la concentration de B[a]P mesurée dans l'air ambiant est celui présenté au chapitre 6, correspondant à un taux de récupération compris entre 80 et 120%.

Dans ces conditions, le prélèvement a conduit à une concentration de B[a]P de 1,36 ng/m^3.

L'extraction des filtres étant totale, l'incertitude-type correspondant à un éventuel découpage des filtres et à leurs pesées n'est pas prise en compte. De plus, les conditions expérimentales (analyse par HPLC-fluorescence) sont optimisées et maîtrisées dans le temps de telle sorte que l'incertitude-type sur la sélectivité soit négligeable.

C.2 Détermination de l'incertitude liée à la masse m_F de B[a]P mesurée sur le filtre échantillon

L'incertitude associée à la masse de B[a]P est calculée comme suit :

$$\frac{u^2(m_F)}{m_F^2} = \frac{u^2(m_E)}{m_E^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}$$

$$\frac{u^2(m_F)}{m_F^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}^2} + \frac{u^2(m_c)}{m_c^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}$$

Avec :

— $\frac{u(m_F)}{m_F}$ l'incertitude-type relative sur la masse de B[a]P sur le filtre échantillon,

— $\frac{u(m_E)}{m_E}$ l'incertitude-type relative sur la masse de B[a]P mesurée dans l'extrait,

— $\frac{u(E)}{E}$ l'incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction,

— $\frac{u(R)}{R}$ l'incertitude-type relative sur l'efficacité de récupération,

— $\frac{u(m_{reg})}{m_{reg}}$ l'incertitude-type relative sur la linéarité de la fonction d'étalonnage,

— $\frac{u(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}}$ l'incertitude-type relative sur la répétabilité analytique,

— $\frac{u(m_c)}{m_c}$ l'incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage,

— $\frac{u(X_{dérive})}{X_{dérive}}$ l'incertitude-type relative de dérive entre deux étalonnages.

C.2.1 Incertitude-type relative de linéarité (m_{reg})

Des solutions d'étalonnage externes de HAP contenant du B[a]P sont préparées et analysées par HPLC-fluorescence.

Les valeurs théoriques et analysées des solutions d'étalonnage sont utilisées pour estimer l'incertitude-type relative u_F due à l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage à partir de l'équation (17) :

$$u_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}} = \left|\frac{m_{reg} - m_c}{m_c}\right|_{MAX} \times \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau C.1.

Tableau C.1 : Détermination de l'incertitude-type relative de linéarité

	Solutions d'étalonnage					
	B[a]P 1	**B[a]P 2**	**B[a]P 3**	**B[a]P 4**	**B[a]P 5**	**B[a]P 6**
Valeur théorique m_c **(ng/ml)**	1	2	5	10	50	100
Valeur calculée m_{reg} **(ng/ml)**	1,3	1,9	5	10,1	51,2	102,1
$\left\|\frac{m_{reg} - m_c}{m_c}\right\|$	0,3	0,05	0	0,01	0,024	0,021
$u_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}}$	**0,1732**					

C.2.2 Incertitude-type relative de répétabilité analytique ($X_{répétabilité}$)

La répétabilité analytique est déterminée lors de la validation de la méthode et lors de l'organisation ou de la participation à des exercices d'intercomparaison.

Les résultats de répétabilité obtenus lors d'un exercice d'intercomparaison réalisé à la période où le filtre choisi pour cet exemple a été analysé, sont donnés dans les tableaux C.2 et C.3. Les résultats du tableau C.2 correspondent aux analyses de plusieurs échantillons d'un matériau de référence certifié (MRC), ceux du tableau C.3 aux analyses de 4 filtres.

Les concentrations des échantillons (extraits des filtres réels) de l'intercomparaison comme celle du MRC sont toutefois beaucoup plus faibles que celle du filtre choisi pour cet exemple (entre 10 et 130 ng/filtre pour les filtres et 2,5 ng/mg pour le MRC, pour une concentration sur le filtre de 901 ng/filtre). Ceci permet de calculer une incertitude-type relative de répétabilité à priori majorante ou pénalisante.

Ces résultats peuvent donc être utilisés pour estimer l'incertitude-type relative de répétabilité analytique u_{anal} pour le B[a]P à partir de l'équation (18) :

$$u_{anal} = \frac{u(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}} = \frac{1}{X_{Répétabilité}} \times \frac{s(m_{E,MRC})}{m_{E,MRC}} = \frac{s(m_{E,MRC})}{m_{E,MRC}}$$

Tableau C.2 : Détermination de l'incertitude-type de répétabilité analytique à partir des extractions du matériau MRC - NIST 1649a

Valeur mesurée (ng/mg)						Valeur moyenne $m_{E,MRC}$ (ng/mg)	Ecart-type $s(m_{E,MRC})$ (ng/mg)	u_{anal}
MRC 1	MRC 2	MRC 3	MRC 4	MRC 5	MRC 6			
2,53	2,49	2,51	2,48	2,47	2,44	2,487	0,031	0,013
2,5	2,53	2,53	2,42	2,57	2,51	2,510	0,050	0,020
2,48	2,5	2,51	2,56	2,45	2,53	2,505	0,038	0,015
2,52	2,52	2,54	2,49	2,4	2,58	2,508	0,061	**0,024**
2,53	2,51	2,47	2,4	2,49	2,52	2,487	0,048	0,019
2,51	2,48	2,49	2,44	2,45	2,54	2,485	0,037	0,015

Tableau C.3 : Détermination de l'incertitude-type de répétabilité analytique à partir de l'analyse de filtres

Valeur mesurée (ng/filtre)				Valeur moyenne (ng/filtre)	Ecart-type (ng/filtre)	u_{anal}
Extrait 1	Extrait 2	Extrait 3	Extrait 4			
11	11,1	11,1	11,1	11,08	0,05	0,0045
92,2	91,9	91,6	92,1	91,95	0,26	0,0029
10,4	10,3	10,4	10,2	10,33	0,10	0,0093
124,6	125	124	124,1	124,43	0,46	0,0037

La valeur d'incertitude-type relative la plus élevée est retenue soit 0,024.

C.2.3 Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage ($X_{étalons}$)

Les incertitudes-types relatives $\frac{u(m_c)}{m_c}$ sur les solutions d'étalonnage sont calculées en annexe B.

Comme il est recommandé de prendre $\frac{u(m_c)}{m_c}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées, l'incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage est égale à :

$$\frac{u(m_c)}{m_c} = 0{,}0308$$

C.2.4 Incertitude-type relative due à la dérive ($X_{dérive}$)

L'incertitude-type relative u_d due à la dérive entre deux étalonnages peut être évaluée en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur à partir de l'équation (21) :

$$u_d = \frac{u(X_{dérive})}{X_{dérive}} = \frac{1}{X_{dérive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100}\right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100}$$

Dans cet exemple, il a été effectué des contrôles qualité avec des solutions d'étalonnage à 10, 100 et 500 ng/ml tous les 10 échantillons. La norme NF EN 15549 exige que la dérive ne dépasse pas 5 % pour l'analyse du B[a]P par étalonnage externe. Cette valeur de 5% est prise comme erreur maximale tolérée. L'incertitude-type relative due à la dérive est donc égale à :

$$u_d = \frac{5}{\sqrt{3} \times 100} = 0{,}0289$$

C.2.5 Incertitude-type relative sur l'efficacité de récupération (*R*)

L'incertitude-type relative sur le taux de récupération est estimée à partir d'un matériau de référence certifié (MRC - NIST 1649a) dont 6 échantillons (masses de 50 à 60 mg prélevées) ont été extraits puis analysés.

Elle est évaluée à partir de l'équation (25) :

$$\frac{u(R)}{R} = \sqrt{\frac{u^2(m_{MRC}) + s^2(m_{E,MRC}) + \frac{\left(m_{MRC} - m_{E,MRC}\right)^2}{3}}{m_{MRC}^2}}$$

L'estimation de cette incertitude-type est détaillée dans le tableau ci-après pour les 6 échantillons analysés.

Tableau C.4 : Détermination de l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération à partir de l'analyse de 6 échantillons du MRC 1649a

m_{MRC} (ng/mg)	$u(m_{MRC})$ (ng/mg)	$m_{E,MRC}$ (ng/mg)	$s(m_{E,MRC})$ (ng/mg)	R (%)	$\frac{u(R)}{R}$
2,509	0,0435	2,487	0,031	99,11	0,0220
		2,510	0,050	100,04	0,0265
		2,505	0,038	99,84	0,0231
		2,508	0,061	99,97	**0,0298**
		2,487	0,048	99,11	0,0262
		2,485	0,037	99,04	0,0235

La valeur moyenne du taux de récupération est de 99,5%.

La valeur $\frac{u(R)}{R}$ la plus élevée est retenue soit 0,0298.

C.2.6 Incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction E

L'incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction est prise comme étant égale :

— Soit à l'incertitude-type sur l'efficacité de récupération,

— Soit à une erreur maximale tolérée lorsque l'efficacité de récupération a été déterminée plusieurs fois au cours du temps à l'aide de matériaux de référence certifiés.

Dans le présent exemple : $\frac{u(E)}{E} = \frac{u(R)}{R} = 0{,}0298$.

C.2.7 Incertitude-type relative sur la masse de B[a]P mesurée sur le filtre échantillon

L'incertitude-type relative $u(m_F)$ sur la masse de B[a]P sur le filtre échantillon est donnée par :

$$\frac{u(m_F)}{m_F} = \sqrt{\frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}^2} + \frac{u^2(m_c)}{m_c^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}$$

En remplaçant les différents termes par leurs valeurs numériques, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{u(m_F)}{m_F} = \sqrt{0{,}1732^2 + 0{,}024^2 + 0{,}0308^2 + 0{,}0289^2 + 0{,}0298^2 + 0{,}0298^2}$$

Soit : $\frac{u(m_F)}{m_F} = 0{,}185$

C.3 Détermination de l'incertitude liée au volume d'air prélevé

Le volume d'air prélevé dans les conditions de température et pression ambiantes moyennes sur la durée du prélèvement est égal au produit du débit de prélèvement φ_{sam} par la durée t du prélèvement : $V = \varphi_{sam} \times t$.

L'incertitude relative sur le volume d'air prélevé est donc égale à : $\frac{u(V)}{V} = \sqrt{\frac{u^2(\varphi_{sam})}{\varphi_{sam}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}}$

C.3.1 Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site *(φ_{sam})*

L'échantillonnage a été réalisé avec un préleveur grand débit équipé de capteurs de température et pression internes uniquement.

L'ajustage du débit de prélèvement est effectué avec le « rotamètre étalon », à une valeur de 500 l/h à 288 K et 1013 hPa.

L'incertitude-type relative sur le débit de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site au niveau de la tête de prélèvement est calculée en appliquant l'équation (29) :

$$\frac{u^2(\varphi_{sam})}{(\varphi_{sam})^2} = \frac{u^2(\varphi_{consigne,288K,1013hPa})}{(\varphi_{consigne,288K,1013hPa})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{ambiante})}{(\overline{T}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{ambiante})}{(\overline{P}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{interne})}{4 \times (\overline{T}_{interne})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{interne})}{4 \times (\overline{P}_{interne})^2}$$

Avec :

— φ_{sam} le débit de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement aux conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/min),

— $\varphi_{consigne,288K,1013hPa}$ le débit de consigne exprimé à 288 K et 1013 hPa (m^3/min),

— $\overline{T}_{ambiante}$ la température ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (K),

— $\overline{P}_{ambiante}$ la pression ambiante du site au niveau de la tête de prélèvement sur la période de prélèvement (hPa),

— $\overline{T}_{interne}$ la température interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (K),

— $\overline{P}_{interne}$ la pression interne moyenne sur la période de prélèvement mesurée par le capteur interne du préleveur (hPa).

C.3.1.1 Incertitude-type sur $\varphi_{consigne,288K,1013hPa}$

L'incertitude-type du débit de consigne assigné au niveau du débitmètre interne est liée :

— à la justesse du débitmètre interne,

— à la lecture pour déplacer la cellule photoélectrique et fixer le débit de consigne,

— à la stabilité du débit pendant la période de mesure.

$$u^2(\varphi_{consigne,288K,1013hPa}) = u_{justesse,\ \varphi consigne}^2 + u_{lecture,\ \varphi consigne}^2 + u_{stabilité,\ \varphi consigne}^2$$

D'après le constructeur, le débitmètre interne est de classe 2,5. Il est gradué en mm, de 0 à 270 mm correspondant à une gamme de débit de 0 à 1,052 m^3/min aux conditions 288 K et 1013 hPa. Soit une justesse de : 2,5% de 1,052 m^3/min = 0,0263 m^3/min = 1,578 m^3/h.

$$u_{\text{justesse},\,\varphi\text{consigne}} = \frac{1{,}578}{\sqrt{3}} = 0{,}92 \text{ m}^3/\text{h à 288 K et 1013 hPa}$$

Une graduation de 1 mm correspond à un débit de 3,04 à 4,4 l/min. Autour de 0,5 m^3/min, ordre de grandeur du débit de consigne, une graduation correspond à environ 3,6 l/min, que l'on peut arrondir à 4 l/min. Lors de l'ajustage du débitmètre, on peut considérer que la lecture peut se faire à 5 mm près soit 20 l/min ou encore 1,20 m^3/h.

$$u_{\text{lecture},\,\varphi\text{consigne}} = \frac{1{,}20}{2\sqrt{3}} = 0{,}35 \text{ m}^3/\text{h à 288 K et 1013 hPa}$$

Pour la stabilité du débit de consigne, il est fixé une EMT de 10% du débit de consigne soit 3 m^3/h. L'incertitude liée à la stabilité du débit est donc égale à :

$$u_{\text{stabilité},\,\varphi\text{consigne}} = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1{,}73 \text{ m}^3/\text{h}$$

D'où une incertitude-type sur le débit de consigne égale à :

$$u(\varphi_{consigne,288K,1013hPa}) = \sqrt{0{,}92^2 + 0{,}35^2 + 1{,}73^2} = 2{,}00 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\frac{u(\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa})}{\varphi_{\text{consigne},288K,1013hPa}} = 0{,}067$$

C.3.1.2 Incertitudes-types sur $\overline{T}_{interne}$ et $\overline{T}_{ambiante}$

Le capteur de température interne ne peut pas être étalonné. L'utilisateur vérifie périodiquement par comparaison à un capteur de référence, que le capteur respecte une EMT de 3 K.

Par ailleurs, le capteur de température a une résolution de 0,1 K.

Enfin, la température ambiante n'est pas mesurée. Le programmateur du préleveur calcule la température ambiante comme égale à la température interne moins 3 K. La température interne mesurée dans le boitier du préleveur n'étant pas seulement influencée par les conditions de température ambiantes mais aussi par le fait que la turbine peut également chauffer au cours du prélèvement, la valeur de température ambiante peut être biaisée. Pour prendre en compte ce biais potentiel, une erreur d'étendue égale à 10 K est ajoutée.

Les températures moyennes sur la durée du prélèvement données par le préleveur sont égales à :
$\overline{T}_{interne}$ =12,9 °C=285,9 K et $\overline{T}_{ambiante}$ = 9,9°C= 282,9 K

Les incertitudes associées à la température interne mesurée et à la température ambiante estimée sont calculées en appliquant respectivement les équations (38) et (40).

$$u(\overline{T}_{interne}) = \sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 1{,}73 \text{ K} \quad \text{et} \quad \frac{u(\overline{T}_{interne})}{\overline{T}_{interne}} = 0{,}007$$

$$u(\overline{T}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{10}{\sqrt{3}}\right)^2} = 6{,}03 \text{ K} \quad \text{et} \quad \frac{u(\overline{T}_{ambiante})}{\overline{T}_{ambiante}} = 0{,}022$$

C.3.1.3 Incertitudes-types sur $\overline{P}_{int\,erne}$ et $\overline{P}_{ambiante}$

Le capteur de pression interne ne peut pas être étalonné.

La pression ambiante est prise égale à la valeur de la pression donnée par le capteur de pression interne avant la mise en route du prélèvement.

Une EMT de 20 hPa permet de prendre en compte à la fois la justesse du capteur et la variation éventuelle de pression ambiante au cours de la période de prélèvement par rapport à la valeur mesurée avant le démarrage de la turbine.

Le capteur de pression a une résolution de 1 hPa.

La pression interne moyenne sur la période de prélèvement est égale à 900 hPa.

La pression ambiante mesurée par le capteur avant le démarrage de la turbine est égale à 1017 hPa.

Les incertitudes associées aux pressions interne et ambiante sont calculées en appliquant les équations (45) et (46).

$$u(\overline{P}_{int\,erne}) = u(\overline{P}_{ambiante}) = \sqrt{\left(\frac{20}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 11{,}6 \text{ hPa}$$

$$\frac{u(\overline{P}_{int\,erne})}{\overline{P}_{int\,erne}} = 0{,}013 \qquad \text{et} \qquad \frac{u(\overline{P}_{ambiante})}{\overline{P}_{ambiante}} = 0{,}012$$

C.3.2 Incertitude-type sur le temps de prélèvement t

Le temps de prélèvement de 24 heures a été mesuré à ± 0,5 min près : par conséquent, l'incertitude-type associée à ce temps de prélèvement peut être considérée comme négligeable.

C.3.3 Incertitude sur le volume d'air prélevé

L'incertitude sur le volume d'air prélevé est estimée en combinant les valeurs des incertitudes-types calculées dans les paragraphes C.3.1 et C.3.2, soit :

$$\frac{u(V)}{V} = \sqrt{\frac{u^2(\varphi_{consigne,288K,1013hPa})}{(\varphi_{consigne,288K,1013hPa})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{ambiante})}{(\overline{T}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{ambiante})}{(\overline{P}_{ambiante})^2} + \frac{u^2(\overline{T}_{int\,erne})}{4 \times (\overline{T}_{int\,erne})^2} + \frac{u^2(\overline{P}_{int\,erne})}{4 \times (\overline{P}_{int\,erne})^2} + \frac{u^2(t)}{t}}$$

$$\frac{u(f_{sam})}{(f_{sam})} = \sqrt{0{,}067^2 + 0{,}022^2 + 0{,}012^2 + \frac{1}{4} \times 0{,}007^2 + \frac{1}{4} \times 0{,}013^2} = 0{,}072$$

C.4 Estimation de l'incertitude liée à la concentration en B[a]P mesurée

L'incertitude-type relative associée à une concentration massique journalière de 1,36 ng/m^3 de B[a]P dans l'échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site est estimée à partir de l'équation (47) :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_F)}{m_F^{\,2}} + \frac{u^2(V)}{V^2}$$

En remplaçant les différents termes par leurs valeurs numériques, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\frac{u^2(m_F)}{m_F^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}} = \sqrt{0,185^2 + 0,072^2}$$

Soit : $U_{rel}(C) = 39,7\ \%$

L'incertitude-type absolue associée à cette concentration massique journalière de 1,36 ng/m^3 de B[a]P est égale à :

$u(C) = 0,27$ ng/m^3 soit $U(C) = 0,54$ ng/m^3

D'où : $C = 1,36 \pm 0,54\ (k = 2)\ ng/m^3$

Cet exemple d'estimation de l'incertitude est résumé dans le tableau ci-après.

Calcul d'incertitude sur la concentration de B[a]P

$$C = \frac{m_F}{V}$$

Avec : $m_F = \dfrac{m_E}{\dfrac{E}{100} \times \dfrac{R}{100}}$

Avec : $m_E = m_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité}$

Avec : $V = \varphi_{sam} \times t$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{reg}	901	ng	Linéarité	Données INERIS	1.732E-01	3.000E-02	76.3
$X_{répétabilité}$	1	-	Répétabilité analytique	Données INERIS	2.400E-02	5.760E-04	1.5
$X_{étalons}$	1		Solutions d'étalonnage	Données INERIS	3.080E-02	9.486E-04	2.4
$X_{dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	Données INERIS	2.890E-02	8.352E-04	2.1
R	99.5	%	Taux de récupération	Données INERIS	2.980E-02	8.880E-04	2.3
E	100	%	Efficacité d'extraction	Données INERIS	2.980E-02	8.880E-04	2.3
φ_{sam}	27.77	m^3/h	Débit de prélèvement	Données INERIS	7.200E-02	5.184E-03	13.2
t	24	h	Temps de prélèvement	Données INERIS	Négligeable		-

C(ng/m^3)	**1.36**

Somme	3.932E-02
Incertitude élargie (%)	39.7
Incertitude-type (ng/m^3)	0.27
U (k=2) (ng/m^3)	0.54

Annexe D
Bibliographie

[1] Projet de recommandations concernant la stratégie de mesure (évaluation préliminaire et surveillance) des métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) et HAP (B[a]P principalement) dans l'air ambiant – LCSQA – 2008